

Міністерство освіти і науки України
Волинський національний університет імені Лесі Українки

*Кваліфікаційна наукова
праця на правах рукопису*

БЕРЕЗНЮК ОРИСЯ ПАВЛІВНА

УДК 544.344:544.236.2(043.5)

ДИСЕРТАЦІЯ

**ФАЗОВІ РІВНОВАГИ, СКЛОУТВОРЕННЯ І ВЛАСТИВОСТІ
ПРОМІЖНИХ ФАЗ У СИСТЕМАХ $\text{Cu}(\text{Ag})_2\text{S} - \text{Ge}(\text{Sn})\text{S}_2 - \text{As}(\text{Sb})_2\text{S}_3 (\text{P}_2\text{S}_5)$**

Спеціальність 102 Хімія

Галузь знань 10 Природничі науки

Подається на здобуття наукового ступеня доктора філософії
з галузі знань 10 Природничі науки за спеціальністю 102 Хімія

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

_____ / О. П. Березнюк

Науковий керівник – Піскач Людмила Василівна,
кандидат хімічних наук, професор

Луцьк – 2023

АНОТАЦІЯ

Березнюк О. П. Фазові рівноваги, склоутворення і властивості проміжних фаз у системах $\text{Cu}(\text{Ag})_2\text{S} - \text{Ge}(\text{Sn})\text{S}_2 - \text{As}(\text{Sb})_2\text{S}_3 (\text{P}_2\text{S}_5)$. Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису. Дисертація на здобуття наукового ступеня доктора філософії з галузі знань 10 Природничі науки за спеціальністю 102 Хімія. Волинський національний університет імені Лесі Українки МОН України. Луцьк, 2023.

Новітні технології потребують нових перспективних сполук або вдосконалення властивостей уже відомих, які містять поширені в природі і дешеві елементи. Вивчення фазових рівноваг у багатокомпонентних системах за участю складних речовин, встановлення меж існування твердих розчинів на їх основі, виявлення нових сполук є одним із етапів систематичного дослідження взаємодії між халькогенідами. Важливе місце займають системи типу $\text{A}^{\text{I}}_2\text{S} - \text{B}^{\text{IV}}\text{S}_2 - \text{C}^{\text{V}}_2\text{S}_3$, де $\text{A}^{\text{I}} - \text{Cu}, \text{Ag}$; $\text{B}^{\text{IV}} - \text{Ge}, \text{Sn}$; $\text{C}^{\text{V}} - \text{As}, \text{Sb}$. Ізоформульні сполуки $\text{Cu}(\text{Ag})_8\text{GeS}_6$, Ag_8SnS_6 та $\text{Cu}(\text{Ag})_2\text{Ge}(\text{Sn})\text{S}_3$, що утворюються в цих системах, є перспективними матеріалами для практичного використання в якості напівпровідників, нелінійних оптичних матеріалів, функціональних матеріалів електронної техніки та фотоелектричних елементів. Особливий інтерес також викликають матеріали з іонно-електронною провідністю на основі суперіонних провідників $\text{Cu}(\text{Ag})_7\text{PS}_6$ та зі структурою аргіродиту $\text{Cu}(\text{Ag})_8\text{Ge}(\text{Sn})\text{S}_6$. Такі матеріали знайшли використання у твердотільній іоніці, оскільки, мають значну катіонну провідність у твердому стані, а також володіють цінними фізико-хімічними і електро-фізичними властивостями. Утворення нових сполук та твердих розчинів на основі купрумо- та аргентумовмісних халькогенідів розширить коло цінних перспективних напівпровідникових матеріалів з нелінійно-оптичними, фотоелектричними, термоелектричними властивостями для техніки.

В останні роки активно досліджуються системи в метастабільному стані. Халькогенідні стекла завдяки широким областям прозорості, цінним оптичним властивостям, хімічній стійкості застосовують в ІЧ-оптиці, оптоелектроніці,

телекомунікаційних пристроях, лазерній техніці, як середовища голографії, оптичного запису інформації тощо.

Тому в науковому аспекті, а в подальшому і в прикладному, цікавим є вивчення закономірностей взаємодії компонентів, визначення областей склоутворення у досліджуваних системах з метою встановлення існування нових тетрарних сполук, твердих розчинів та склоподібних сплавів. Такі дослідження можуть стати надійною науковою основою одержання матеріалів із заданими властивостями і прогнозувати області їх практичного застосування.

У вступі обгрунтовано актуальність і тематику, сформульовано мету і завдання дослідження. Охарактеризовано наукову новизну та практичне значення отриманих результатів. Зазначено зв'язок дисертаційної роботи з науковими планами та темами кафедри хімії та технологій Волинського національного університету імені Лесі Українки. Наведено відомості про публікації та особистий внесок здобувача; про структуру та обсяг дисертації.

У першому розділі дисертації проведено аналіз літературних відомостей про взаємодію компонентів у бінарних $\{A^I, B^{IV}, C^V\} - S$ та квазібінарних $A^I_2S - \{B^{IV}S_2, P_2S_5, C^V_2S_3\}$, $B^{IV}S_2 - \{P_2S_5, C^V_2S_3\}$, де $A^I - Cu, Ag$; $B^{IV} - Ge, Sn$; $C^V - As, Sb$ системах. Узагальнено та представлено кристалографічні характеристики та структурні особливості відомих бінарних та тернарних сполук, що в них утворюються. Також наведено відомості про суміжні селеновмісні квазіпотрійні системи $A^I_2Se - B^{IV}Se_2 - C^V_2Se_3$ та деякі досліджені перерізи $A^I_2B^{IV}S_3 - Sb_2S_3$, $A^I_2SnS_3 - \{AgSbS_2, Cu_3SbS_3\}$. Розглянуто структуру, склоутворення та деякі властивості склоподібних речовин. Проаналізувавши літературні дані зроблено висновки щодо перспективи встановлення характеру взаємодії компонентів у складних системах; дослідження з метою розчинності четвертого компонента у вихідних сполуках; структурних характеристик нових фаз та твердих розчинів; деяких властивостей стекел.

У другому розділі описано характеристики вихідних речовин, методи синтезу сплавів для вивчення фазового простору багатоелементних досліджуваних систем та встановлення областей склоутворення. Охарактеризовано фізико-хімічні методи досліджень зразків у кристалічному та склоподібному станах.

Синтез полікристалічних зразків для досліджень проводився прямим однотопним методом сплавлення шихти з вихідних компонентів у печах шахтного типу СШОЛ із системою регулювання і підтримки температури з наступним режимом: нагрів до температури 670 К зі швидкістю 20 К/год, витримка впродовж доби; наступний нагрів до максимальної – 1173 К зі швидкістю 20 К/год. Після 6 год витримки, температуру поступово понижували (~10 К/год) до 500 К. При цій температурі проводився відпал зразків протягом 500 год. Сплави охолоджено в режимі виключеної печі.

Склоподібні зразки отримано в печах типу МП-52 з програмованим регулятором температури ПР-03 (Pt/Pt-Rh термопара, термокомпенсація холодного спаю). Спочатку проводили нагрів до 670 К зі швидкістю 30 К/год, витримка протягом 24 год, а потім до максимальної температури 1173 К, витримка протягом 10 год. Після чого ампули з розплавом гартували у розчин натрій хлориду з подрібненим льодом, щоб по можливості зберегти структуру скла. Для запобігання розбризкування розплаву в процесі гартування, а також для зменшення втрат на конденсацію парової фази стінками ампул використовували термостатування їх шнуровим азбестом.

Для дослідження зразків були використані методи фізико-хімічного аналізу: рентгенофазовий та рентгеноструктурний аналіз (дифрактометр ДРОН 4-13, CuK_α -випромінювання), диференційно-термічний аналіз (дериватограф системи Паулік-Паулік-Ердеї, Pt/Pt-Rh термопара та установка, яка складалася з печі із регульованим нагрівом «Термодент-03» фірми НТФ Прогрет, блоку підсилення сигналу термопари), мікроструктурний аналіз (мікротвердометр Leica VMHT Auto). За допомогою спектральних методів – скануючої електронної мікроскопії та енергодисперсійної рентгенівської спектроскопії визначено морфологію окремих сплавів, їх якісний та кількісний склад (електронний мікроскоп Tescan Vega3 LMU із системою Oxford Instruments Aztec ONE, детектор X-Max^N20).

Вимірювання оптичних та фотолюмінесцентних властивостей проводили на стандартній установці, яка складається з монохроматора МДР-208 та фотоприймача на основі PbS чи кремнію відповідно.

У третьому розділі наведені результати дослідження фазових рівноваг в системах $A^I_2S - B^{IV}S_2 - P_2S_5$ ($C^V_2S_3$), побудовано ізотермічні та окремі політермічні перерізи, проекції поверхні ліквідусу на концентраційний трикутник.

Система $Cu_2S - GeS_2 - P_2S_5$

Дослідження ізотермічного перерізу системи $Cu_2S - GeS_2 - P_2S_5$ при 500 К виявило існування 8 однофазних полів, які формують 13 двофазних та 6 трифазних областей. Для системи характерна взаємодія фаз із утворенням твердих розчинів на основі Cu_2S , Cu_7PS_6 , Cu_3PS_4 , Cu_8GeS_6 , Cu_2GeS_3 . На основі результатів диференційно-термічного і рентгенофазового аналізів побудовано діаграму стану перерізу $Cu_8GeS_6 - Cu_7PS_6$, який при 300 К є квазібінарним і характеризується значними твердими розчинами: до 30 мол. % включно на основі НТ-модифікації Cu_7PS_6 та від ~9 до 32 мол. % $Cu_7PS_6 - ВТМ$ обох сполук. Однак в повному досліджуваному температурному інтервалі переріз не є квазібінарною системою через перитектичний характер плавлення Cu_8GeS_6 . По перерізу $Cu_2GeS_3 - Cu_3PS_4$ встановлено, що всі зразки з вмістом 50-100 мол. % Cu_2GeS_3 є однофазними і представляють собою тверді розчини типу заміщення. Протяжність твердого розчину на основі Cu_3PS_4 в системі становить до 10 мол. %. На основі результатів диференційно-термічного і рентгенофазового аналізів уточнена діаграма стану квазіподвійної системи $Cu_2S - GeS_2$.

Система $Cu_2S - SnS_2 - P_2S_5$

Вивчення фазових рівноваг у системі $Cu_2S - SnS_2 - P_2S_5$ виявило існування десяти однофазних полів. Для системи характерна взаємодія фаз із утворенням твердих розчинів α , β , γ , δ , ϵ на основі Cu_2S , Cu_2SnS_3 , $Cu_2Sn_4S_9$, Cu_7PS_6 , Cu_3PS_4 відповідно. Двофазні рівноваги системи розділяють площину трикутника Гіббса на вісім трифазних полів: $\alpha - Cu_4SnS_4 - \delta$, $\delta - Cu_4SnS_4 - \beta$, $\epsilon - \delta - \beta$, $\epsilon - \beta - \gamma$, $\epsilon - \gamma - SnS_2$, $\epsilon - SnS_2 - SnP_2S_7$, $\epsilon - SnP_2S_7 - SnP_4S_{12}$, $\epsilon - SnP_4S_{12} - P_2S_5$. При дослідженні системи $SnS_2 - P_2S_5$ виявлено існування нових тернарних фаз, стехіометричний склад яких $\sim SnP_4S_{12}$ (33,3 мол. % SnS_2 /66,7 мол. % P_2S_5) та $\sim SnP_2S_7$ (50 мол. % SnS_2 /50 мол. % P_2S_5).

Система $\text{Cu}_2\text{S} - \text{As}_2\text{S}_3 - \text{GeS}_2$

Фазові рівноваги в квазіпотрійній системі $\text{Cu}_2\text{S} - \text{As}_2\text{S}_3 - \text{GeS}_2$ при 500 К представлені ізотермічним перерізом. Встановлено утворення нової тетрарної сполуки $\text{Cu}_6\text{As}_4\text{GeS}_{11}$ (50 мол. % Cu_2S /33,3 мол. % As_2S_3 /16,7 мол. % SnS_2). В системі існують десять однофазних, вісімнадцять двофазних та дев'ять трифазних: $\text{Cu}_2\text{S} - \text{Cu}_3\text{AsS}_3 - \text{Cu}_8\text{GeS}_6$, $\text{Cu}_3\text{AsS}_3 - \text{Cu}_8\text{GeS}_6 - \text{Cu}_4\text{GeS}_4$, $\text{Cu}_3\text{AsS}_3 - \text{Cu}_4\text{GeS}_4 - \text{Cu}_2\text{GeS}_3$, $\text{Cu}_4\text{As}_2\text{S}_5 - \text{Cu}_3\text{AsS}_3 - \text{Cu}_2\text{GeS}_3$, $\text{Cu}_6\text{As}_4\text{S}_9 - \text{Cu}_4\text{As}_2\text{S}_5 - \text{Cu}_2\text{GeS}_3$, $\text{Cu}_6\text{As}_4\text{S}_9 - \text{Cu}_2\text{GeS}_3 - \text{Cu}_6\text{As}_4\text{GeS}_{11}$, $\text{As}_2\text{S}_3 - \text{Cu}_6\text{As}_4\text{S}_9 - \text{Cu}_6\text{As}_4\text{GeS}_{11}$, $\text{As}_2\text{S}_3 - \text{Cu}_6\text{As}_4\text{GeS}_{11} - \text{Cu}_2\text{GeS}_3$, $\text{As}_2\text{S}_3 - \text{Cu}_2\text{GeS}_3 - \text{GeS}_2$ полів.

Система $\text{Cu}_2\text{S} - \text{As}_2\text{S}_3 - \text{SnS}_2$

У системі $\text{Cu}_2\text{S} - \text{As}_2\text{S}_3 - \text{SnS}_2$ при 500 К вперше встановлено утворення тетрарної сполуки $\text{Cu}_6\text{As}_4\text{SnS}_{11}$, як і в аналогічній германієвій системі. Крім цього, за наведених умов в системі існують дев'ять однофазних, вісімнадцять двофазних та дев'ять трифазних: $\text{Cu}_2\text{S} - \text{Cu}_3\text{AsS}_3 - \text{Cu}_4\text{SnS}_4$, $\text{Cu}_3\text{AsS}_3 - \text{Cu}_4\text{SnS}_4 - \text{Cu}_2\text{SnS}_3$, $\text{Cu}_3\text{AsS}_3 - \text{Cu}_4\text{As}_2\text{S}_5 - \text{Cu}_2\text{SnS}_3$, $\text{Cu}_6\text{As}_4\text{S}_9 - \text{Cu}_4\text{As}_2\text{S}_5 - \text{Cu}_6\text{As}_4\text{SnS}_{11}$, $\text{Cu}_4\text{As}_2\text{S}_5 - \text{Cu}_2\text{SnS}_3 - \text{Cu}_6\text{As}_4\text{SnS}_{11}$, $\text{As}_2\text{S}_3 - \text{Cu}_6\text{As}_4\text{S}_9 - \text{Cu}_6\text{As}_4\text{SnS}_{11}$, $\text{As}_2\text{S}_3 - \text{Cu}_6\text{As}_4\text{SnS}_{11} - \text{Cu}_2\text{SnS}_3$, $\text{As}_2\text{S}_3 - \text{Cu}_2\text{SnS}_3 - \text{Cu}_2\text{Sn}_4\text{S}_9$, $\text{As}_2\text{S}_3 - \text{Cu}_2\text{Sn}_4\text{S}_9 - \text{SnS}_2$ полів.

Система $\text{Cu}_2\text{S} - \text{Sb}_2\text{S}_3 - \text{GeS}_2$

Фазові рівноваги в системі $\text{Cu}_2\text{S} - \text{Sb}_2\text{S}_3 - \text{GeS}_2$ при 500 К представлені ізотермічним перерізом. Для системи характерна взаємодія фаз із утворенням твердих розчинів α , β , γ , δ , ε на основі Cu_2S , Sb_2S_3 , Cu_3SbS_3 , Cu_8GeS_6 , Cu_2GeS_3 відповідно. У системі існує 8 однофазних полів між якими знаходиться 13 двофазних рівноваг, які поділяють концентраційний трикутник на 6 трифазних областей: $\alpha - \gamma - \delta$, $\gamma - \delta - \text{Cu}_4\text{GeS}_4$, $\gamma - \text{Cu}_4\text{GeS}_4 - \varepsilon$, $\text{CuSbS}_2 - \gamma - \varepsilon$, $\beta - \text{CuSbS}_2 - \varepsilon$, $\beta - \varepsilon - \text{GeS}_2$. На основі результатів диференційно-термічного і рентгенофазового аналізів побудовані діаграми стану систем $\text{Sb}_2\text{S}_3 - \text{GeS}_2$, $\text{Cu}_3\text{SbS}_3 - \text{Cu}_2\text{GeS}_3$, $\text{Sb}_2\text{S}_3 - \text{Cu}_2\text{GeS}_3$, які є евтектичного типу з кристалізацією твердих розчинів на основі Sb_2S_3 , Cu_3SbS_3 та Cu_2GeS_3 .

Система $Cu_2S - Sb_2S_3 - SnS_2$

Встановлено фазові рівноваги в квазіпотрійній системі $Cu_2S - Sb_2S_3 - SnS_2$ при 500 К на основі рентгенофазового, мікроструктурного та диференційно-термічного методів аналізу. В системі існують тверді розчини α , β , γ , δ , ε , ζ , η на основі сполук Cu_2S , Sb_2S_3 , SnS_2 , Cu_3SbS_3 , Cu_4SnS_4 , Cu_2SnS_3 , $Cu_2Sn_4S_9$ відповідно. Між бінарними та тернарними сполуками обмежуючих перерізів $Cu_2S - Sb_2S_3$, $Cu_2S - SnS_2$, $Sb_2S_3 - SnS_2$ встановлено 15 двофазних рівноваг, які розділяють площину концентраційного трикутника на 7 трифазних полів: $\alpha - \delta - \varepsilon$, $\delta - \varepsilon - \zeta$, $CuSbS_2 - \delta - \zeta$, $\beta - CuSbS_2 - \zeta$, $\beta - \zeta - \eta$, $\beta - \eta - Sb_2SnS_5$, $Sb_2SnS_5 - \eta - \gamma$.

Побудовано 7 політермічних перерізів, з яких чотири є квазібінарними системами евтектичного типу: $Cu_3SbS_3 - Cu_2SnS_3$, $CuSbS_2 - Cu_2SnS_3$, $Sb_2S_3 - Cu_2SnS_3$, $Sb_2S_3 - SnS_2$ та три – неквазібінарні: $Cu_3SbS_3 - Cu_4SnS_4$, $Sb_2S_3 - Cu_2Sn_4S_9$, $Sb_2SnS_5 - Cu_2Sn_4S_9$, оскільки Cu_4SnS_4 та $Cu_2Sn_4S_9$ утворюються твердофазно, а Sb_2SnS_5 – інконгруентно. За результатами дослідження та літературними даними побудована проекція поверхні ліквідусу системи $Cu_2S - Sb_2S_3 - SnS_2$ на концентраційний трикутник. Ліквідус складається з 21 кривої моноваріантних рівноваг і 9 потрійних нонваріантних (3 перитектичних і 6 евтектичних) процесів. Найбільше поле первинної кристалізації має сполука Cu_2SnS_3 , за її участю проходить 2 на обмежуючій $Cu_2S - SnS_2$ та 9 в середині системи нонваріантних процеси.

Система $Ag_2S - GeS_2 - P_2S_5$

Фазові рівноваги в квазіпотрійній системі $Ag_2S - GeS_2 - P_2S_5$ при 500 К представлені ізотермічним перерізом. Між 10 однофазними полями лежать 17 областей двофазних рівноваг: $Ag_2S - Ag_7PS_6$, $Ag_7PS_6 - Ag_3PS_4$, $Ag_3PS_4 - Ag_4P_2S_7$, $Ag_4P_2S_7 - AgPS_3$, $AgPS_3 - P_2S_5$, $Ag_2S - Ag_8GeS_6$, $Ag_8GeS_6 - Ag_{10}Ge_3S_{11}$, $Ag_{10}Ge_3S_{11} - Ag_2GeS_3$, $Ag_2GeS_3 - GeS_2$, $GeS_2 - P_2S_5$, $Ag_8GeS_6 - Ag_7PS_6$, $Ag_8GeS_6 - Ag_3PS_4$, $Ag_{10}Ge_3S_{11} - Ag_3PS_4$, $Ag_2GeS_3 - Ag_3PS_4$, $GeS_2 - Ag_3PS_4$, $GeS_2 - Ag_4P_2S_7$, $GeS_2 - AgPS_3$, які поділяють концентраційний трикутник на 8 трифазних полів. Методами РФА та ДТА вивчено взаємодію у системі $Ag_8GeS_6 - Ag_7PS_6$, яка є квазібінарним перерізом і характеризується повною взаємною розчинністю компонентів як у рідкому стані, так і в твердому між високотемпературними кристалічними

модифікаціями цих сполук $Ag_{8-x}Ge_{1-x}P_xS_6$. В системі $Ag_8GeS_6 - Ag_7PS_6$ у підсолідусній області при 300 К між однофазними знаходяться двофазні області в межах: 25-65 мол. % Ag_7PS_6 (ПГ $Pna2_1$ + ПГ $F-43m$) та 75-85 мол. % Ag_7PS_6 (ПГ $P2_13$ + ПГ $F-43m$). Утворення твердих розчинів заміщення складів $Ag_{8-x}Ge_{1-x}P_xS_6$ зі зростанням температури розширює значно область високотемпературної кубічної фази (ПГ $F-43m$).

Система $Ag_2S - SnS_2 - P_2S_5$

В квазіпотрійній системі $Ag_2S - SnS_2 - P_2S_5$ при 500 К встановлено існування 12 однофазних полів. Двофазні рівноваги: $Ag_2S - Ag_7PS_6$, $Ag_7PS_6 - Ag_3PS_4$, $Ag_3PS_4 - Ag_4P_2S_7$, $Ag_4P_2S_7 - AgPS_3$, $AgPS_3 - P_2S_5$, $Ag_2S - Ag_8SnS_6$, $Ag_8SnS_6 - Ag_2SnS_3$, $Ag_2SnS_3 - Ag_4Sn_3S_8$, $Ag_4Sn_3S_8 - SnS_2$, $SnS_2 - SnP_2S_7$, $SnP_2S_7 - SnP_4S_{12}$, $SnP_4S_{12} - P_2S_5$, $Ag_8SnS_6 - Ag_7PS_6$, $Ag_8SnS_6 - Ag_3PS_4$, $Ag_2SnS_3 - Ag_3PS_4$, $Ag_4Sn_3S_8 - Ag_3PS_4$, $SnS_2 - Ag_3PS_4$, $SnS_2 - Ag_4P_2S_7$, $Ag_4P_2S_7 - SnP_2S_7$, $Ag_4P_2S_7 - SnP_4S_{12}$, $AgPS_3 - SnP_4S_{12}$ розділяють площину концентраційного трикутника на 10 трифазних полів. Области гомогенності на основі вихідних бінарних та тернарних сполук є незначними, крім Ag_8SnS_6 та Ag_7PS_6 . Система $Ag_8SnS_6 - Ag_7PS_6$ є квазібінарним перерізом і характеризується повною взаємною розчинністю компонентів як у рідкому, так і в твердому стані між ВТ-модифікаціями цих сполук $Ag_{8-x}Sn_{1-x}P_xS_6$. В підсолідусній області при 300 К між однофазними областями знаходяться двофазні області в межах: ~25-42 мол. % Ag_7PS_6 (ПГ $Pna2_1$ + ПГ $F-43m$) та ~65-73 мол. % Ag_7PS_6 (ПГ $P2_13$ + ПГ $F-43m$).

Система $Ag_2S - As_2S_3 - GeS_2$

Ізотермічний переріз системи $Ag_2S - As_2S_3 - GeS_2$ за температури 500 К характеризується існуванням восьми однофазних полів: Ag_2S , As_2S_3 , GeS_2 , Ag_3AsS_3 , $AgAsS_2$, Ag_8GeS_6 , $Ag_{10}Ge_3S_{11}$, Ag_2GeS_3 . Тринадцять двофазних рівноваг поділяють концентраційний трикутник на шість трифазних полів: $Ag_2S - Ag_3AsS_3 - Ag_8GeS_6$, $AgAsS_2 - Ag_3AsS_3 - Ag_8GeS_6$, $AgAsS_2 - Ag_8GeS_6 - Ag_{10}Ge_3S_{11}$, $AgAsS_2 - Ag_{10}Ge_3S_{11} - Ag_2GeS_3$, $AgAsS_2 - Ag_2GeS_3 - GeS_2$, $As_2S_3 - AgAsS_2 - GeS_2$. Область гомогенності на основі сполуки Ag_8GeS_6 має найбільшу протяжність (~20-100 мол. % Ag_8GeS_6) по

квазібінарному перерізу $\text{Ag}_3\text{AsS}_3 - \text{Ag}_8\text{GeS}_6$. Розчинність на основі інших сполук є незначною.

Система $\text{Ag}_2\text{S} - \text{As}_2\text{S}_3 - \text{SnS}_2$

В системі $\text{Ag}_2\text{S} - \text{As}_2\text{S}_3 - \text{SnS}_2$ при 500 К на перетині $\text{AgAsS}_2 - \text{Ag}_8\text{SnS}_6$ та $\text{Ag}_3\text{AsS}_3 - \text{Ag}_2\text{SnS}_3$ вперше встановлено існування нової тетравної сполуки складу $\text{Ag}_{11}\text{As}_3\text{SnS}_{12}$. Присутні 9 однофазних, 16 двофазних та 8 трифазних полів: $\text{Ag}_2\text{S} - \text{Ag}_3\text{AsS}_3 - \text{Ag}_8\text{SnS}_6$, $\text{Ag}_3\text{AsS}_3 - \text{Ag}_8\text{SnS}_6 - \text{Ag}_{11}\text{As}_3\text{SnS}_{12}$, $\text{AgAsS}_2 - \text{Ag}_3\text{AsS}_3 - \text{Ag}_{11}\text{As}_3\text{SnS}_{12}$, $\text{Ag}_{11}\text{As}_3\text{SnS}_{12} - \text{Ag}_8\text{SnS}_6 - \text{Ag}_2\text{SnS}_3$, $\text{AgAsS}_2 - \text{Ag}_{11}\text{As}_3\text{SnS}_{12} - \text{Ag}_2\text{SnS}_3$, $\text{AgAsS}_2 - \text{Ag}_2\text{SnS}_3 - \text{Ag}_4\text{Sn}_3\text{S}_8$, $\text{AgAsS}_2 - \text{Ag}_4\text{Sn}_3\text{S}_8 - \text{SnS}_2$, $\text{As}_2\text{S}_3 - \text{AgAsS}_2 - \text{SnS}_2$. Розчинність на основі вихідних бінарних та тернарних сполук є незначною.

Система $\text{Ag}_2\text{S} - \text{Sb}_2\text{S}_3 - \text{GeS}_2$

Фазові рівноваги у квазіпотрійній системі $\text{Ag}_2\text{S} - \text{GeS}_2 - \text{Sb}_2\text{S}_3$ при 500 К представлено ізотермічним перерізом досліджуваної системи. Вперше встановлено, що на перетині перерізів $\text{AgSbS}_2 - \text{Ag}_8\text{GeS}_6$ та $\text{Ag}_3\text{SbS}_3 - \text{Ag}_2\text{GeS}_3$ при співвідношенні компонентів 3:1 в кожній системі утворюється тетравна тіосіль складу $\text{Ag}_{11}\text{Sb}_3\text{GeS}_{12}$. Між 9 однофазними полями знаходяться 16 областей двофазних рівноваг, які поділяють концентраційний трикутник на 8 трифазних полів: $\text{Ag}_2\text{S} - \text{Ag}_3\text{SbS}_3 - \text{Ag}_8\text{GeS}_6$, $\text{Ag}_3\text{SbS}_3 - \text{Ag}_8\text{GeS}_6 - \text{Ag}_{11}\text{Sb}_3\text{GeS}_{12}$, $\text{AgSbS}_2 - \text{Ag}_3\text{SbS}_3 - \text{Ag}_{11}\text{Sb}_3\text{GeS}_{12}$, $\text{Sb}_2\text{S}_3 - \text{AgSbS}_2 - \text{Ag}_{11}\text{Sb}_3\text{GeS}_{12}$, $\text{Sb}_2\text{S}_3 - \text{Ag}_{11}\text{Sb}_3\text{GeS}_{12} - \text{Ag}_8\text{GeS}_6$, $\text{Sb}_2\text{S}_3 - \text{Ag}_8\text{GeS}_6 - \text{Ag}_{10}\text{Ge}_3\text{S}_{11}$, $\text{Sb}_2\text{S}_3 - \text{Ag}_{10}\text{Ge}_3\text{S}_{11} - \text{Ag}_2\text{GeS}_3$, $\text{Sb}_2\text{S}_3 - \text{Ag}_2\text{GeS}_3 - \text{GeS}_2$. Використовуючи отримані результати РФА та ДТА, побудовано діаграму фазових рівноваг політермічного перерізу $\text{Sb}_2\text{S}_3 - \text{Ag}_2\text{GeS}_3$, який є квазібінарною системою евтектичного типу з розчинністю на основі вихідних сполук.

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

У системі $\text{Ag}_2\text{S} - \text{Sb}_2\text{S}_3 - \text{SnS}_2$ за температури 500 К на перетині $\text{AgSbS}_2 - \text{Ag}_8\text{SnS}_6$ та $\text{Ag}_3\text{SbS}_3 - \text{Ag}_2\text{SnS}_3$ вперше встановлено існування тетравної сполуки $\text{Ag}_{11}\text{Sb}_3\text{SnS}_{12}$, як і в аналогічній германієвмісній системі. Система характеризується розчинністю α , β , γ , δ , ϵ , ζ , η , σ на основі бінарних Ag_2S , Sb_2S_3 , SnS_2 , тернарних Ag_3SbS_3 , AgSbS_2 , Ag_8SnS_6 , Ag_2SnS_3 та тетравної $\text{Ag}_{11}\text{Sb}_3\text{SnS}_{12}$ сполук відповідно, за

винятком $\text{Ag}_4\text{Sn}_3\text{S}_8$ та Sb_2SnS_5 . Встановлено існування 10 однофазних, 18 двофазних, які поділяють цю квазіпотрійну систему на 9 трифазних полів: $\text{Ag}_2\text{S} - \text{Ag}_3\text{SbS}_3 - \text{Ag}_8\text{SnS}_6$, $\text{Ag}_3\text{SbS}_3 - \text{Ag}_8\text{SnS}_6 - \text{Ag}_{11}\text{Sb}_3\text{SnS}_{12}$, $\text{AgSbS}_2 - \text{Ag}_3\text{SbS}_3 - \text{Ag}_{11}\text{Sb}_3\text{SnS}_{12}$, $\text{AgSbS}_2 - \text{Ag}_{11}\text{Sb}_3\text{SnS}_{12} - \text{Ag}_2\text{SnS}_3$, $\text{Ag}_8\text{SnS}_6 - \text{Ag}_{11}\text{Sb}_3\text{SnS}_{12} - \text{Ag}_2\text{SnS}_3$, $\text{AgSbS}_2 - \text{Ag}_2\text{SnS}_3 - \text{Ag}_4\text{Sn}_3\text{S}_8$, $\text{AgSbS}_2 - \text{Ag}_4\text{Sn}_3\text{S}_8 - \text{SnS}_2$, $\text{AgSbS}_2 - \text{SnS}_2 - \text{Sb}_2\text{SnS}_5$, $\text{AgSbS}_2 - \text{Sb}_2\text{SnS}_5 - \text{Sb}_2\text{S}_3$.

Побудовано 7 політермічних перерізів, з яких квазібінарними є п'ять ($\text{Ag}_3\text{SbS}_3 - \text{Ag}_8\text{SnS}_6$, $\text{Ag}_3\text{SbS}_3 - \text{Ag}_2\text{SnS}_3$, $\text{AgSbS}_2 - \text{Ag}_8\text{SnS}_6$, $\text{AgSbS}_2 - \text{Ag}_2\text{SnS}_3$, $\text{AgSbS}_2 - \text{SnS}_2$) із семи перерізів ($\text{AgSbS}_2 - \text{Ag}_4\text{Sn}_3\text{S}_8$ і $\text{AgSbS}_2 - \text{Sb}_2\text{SnS}_5$ є неквазібінарними через перитектичне утворення $\text{Ag}_4\text{Sn}_3\text{S}_8$ та Sb_2SnS_5). Тетрарна сполука $\text{Ag}_{11}\text{Sb}_3\text{SnS}_{12}$ утворюється конгруентно при 920 К та має поліморфний перехід при 646 К. Проекція поверхні ліквідусу системи $\text{Ag}_2\text{S} - \text{Sb}_2\text{S}_3 - \text{SnS}_2$ побудована за літературними даними та власними результатами досліджень. Ліквідус системи складається з 10 полів первинної кристалізації твердих розчинів α - Ag_2S , β - Sb_2S_3 , γ - SnS_2 , δ - Ag_3SbS_3 , ε - AgSbS_2 , ξ - Ag_8SnS_6 , η - Ag_2SnS_3 , σ - $\text{Ag}_{11}\text{Sb}_3\text{SnS}_{12}$ та сполук $\text{Ag}_4\text{Sn}_3\text{S}_8$ і Sb_2SnS_5 , що розділені лініями моноваріантних рівноваг, які сходяться у 9 потрійних нонваріантних точках (7 евтектичних (E_1 - E_7) та 2 перитектичних (U_1 , U_2)).

У четвертому розділі наведено результати дослідження склоутворення у 12 квазіпотрійних системах $\text{Cu}(\text{Ag})_2\text{S} - \text{Ge}(\text{Sn})\text{S}_2 - \text{P}_2\text{S}_5$ та $\text{Cu}(\text{Ag})_2\text{S} - \text{As}(\text{Sb})_2\text{S}_3 - \text{Ge}(\text{Sn})\text{S}_2$. Сплави одержували шляхом загартування розплавів від температури 1173 К у розчин натрій хлориду з подрібненим льодом.

Області склоутворення в квазіпотрійних системах $\text{Cu}_2\text{S} - \text{As}(\text{Sb})_2\text{S}_3 - \text{GeS}_2$ та $\text{Cu}_2\text{S} - \text{GeS}_2 - \text{P}_2\text{S}_5$ прилягають до сторін $\text{As}(\text{Sb})_2\text{S}_3 - \text{GeS}_2$ та $\text{GeS}_2 - \text{P}_2\text{S}_5$ і простягаються в усьому концентраційному інтервалі. Максимальний вміст Cu_2S , який вдалось ввести до складу скла цих систем становить ~10-15 мол. %. В аналогічних станумовмісних системах області утворення скла є меншої протяжності, що пояснюється меншою склоутворюючою здатністю сплавів на основі SnS_2 .

Області склоутворення в квазіпотрійних системах $\text{Ag}_2\text{S} - \text{GeS}_2 - \text{P}_2\text{S}_5$ та $\text{Ag}_2\text{S} - \text{As}(\text{Sb})_2\text{S}_3 - \text{GeS}_2$ є значними та займають більшу половину поверхні площини трикутника. По перерізах $\text{GeS}_2 - \text{P}_2\text{S}_5$ та $\text{As}(\text{Sb})_2\text{S}_3 - \text{GeS}_2$ в усьому концентраційному інтервалі склоразки. Максимальний вміст Ag_2S , що входить до складу скла у системі $\text{Ag}_2\text{S} - \text{GeS}_2 - \text{P}_2\text{S}_5$, становить 70 мол. %. Максимальний вміст Ag_2S , що входить до складу скла у системах $\text{Ag}_2\text{S} - \text{As}(\text{Sb})_2\text{S}_3 - \text{GeS}_2$ становить 70 мол. % Ag_2S по обмежувачій $\text{Ag}_2\text{S} - \text{As}_2\text{S}_3$ та 55 мол. % Ag_2S по обмежувачій $\text{Ag}_2\text{S} - \text{GeS}_2$ відповідно. Області склоутворення у системах $\text{Ag}_2\text{S} - \text{SnS}_2 - \text{As}(\text{Sb})_2\text{S}_3$ (P_2S_5) значно менші.

На основі даних диференційно-термічного аналізу визначено характеристичні температури теплових ефектів (склування, кристалізації та плавлення) для окремих склоразків квазіпотрійних систем $\text{Ag}_2\text{S} - \text{As}(\text{Sb})_2\text{S}_3 - \text{GeS}_2$. Встановлено, що зі збільшенням вмісту модифікатора температура розм'якшення істотно не змінюється і знаходиться в межах 402-421 К та 373-438 К для систем $\text{Ag}_2\text{S} - \text{As}(\text{Sb})_2\text{S}_3 - \text{GeS}_2$ відповідно. По ізоконцентрах Ag_2S систем зі зростанням вмісту германій (IV) сульфїду значення температур склування та кристалізації зростає. На основі отриманих результатів, розраховано приведену температуру склування T_{gr} , яка знаходиться в межах 0,62-0,73 та 0,59-0,70 для стекол систем $\text{Ag}_2\text{S} - \text{As}(\text{Sb})_2\text{S}_3 - \text{GeS}_2$ відповідно, що вказує на високу здатність зразків до склоутворення.

За даними спектрального розподілу коефіцієнта поглинання в області краю поглинання оцінено ширину енергетичної щілини E_g стекол систем $\text{Ag}_2\text{S} - \text{GeS}_2 - \text{P}_2\text{S}_5$ та $\text{Ag}_2\text{S} - \text{As}(\text{Sb})_2\text{S}_3 - \text{GeS}_2$. Визначено, що при збільшенні вмісту у стеклах GeS_2 край поглинання зміщується в область більших довжин хвиль, при цьому значення енергетичного положення краю поглинання зростає. При введенні в склоутворюючу матрицю модифікатора спостерігаємо зменшення значень енергетичної щілини для усіх склоразків. Характеристична енергія, що визначає ступінь розмиття краю поглинання, для всіх досліджуваних склоразків знаходиться в межах від 0,066 до 0,079 eV.

Дослідження люмінесцентних властивостей стекол, в склад яких входять рідкісноземельні метали, показало можливість їх використання як активних середовищ у лазерній техніці, телекомунікаціях та для біохімічних досліджень.

Ключові слова: халькогеніди, квазіпотрійні системи, фазові рівноваги, ізотермічні перерізи, кристалічна структура, тверді розчини, тетрарні фази, області склоутворення, оптичні властивості.

ANNOTATION

Bereznyuk O. P. Phase equilibria, glass formation and properties of intermediate phases in the $\text{Cu}(\text{Ag})_2\text{S} - \text{Ge}(\text{Sn})\text{S}_2 - \text{As}(\text{Sb})_2\text{S}_3 (\text{P}_2\text{S}_5)$ systems. Qualifying scientific work equated to manuscript. Ph.D. thesis in the field of knowledge 10 Natural sciences, the specialty 102 Chemistry. Lesya Ukrainka Volyn National University of the Ministry of Education and Science of Ukraine. Lutsk, 2023.

The latest technologies require new promising compounds or improvement of the properties of already known ones that contain abundant and cheap elements. The study of phase equilibria in multicomponent systems with the participation of complex substances, determining the boundaries of the existence of their solid solution ranges is one of the stages of a systematic study of the interaction of chalcogenides. An important place belongs to the systems of the $\text{A}^{\text{I}}_2\text{S} - \text{B}^{\text{IV}}\text{S}_2 - \text{C}^{\text{V}}_2\text{S}_3$ type, where $\text{A}^{\text{I}} - \text{Cu, Ag}$; $\text{B}^{\text{IV}} - \text{Ge, Sn}$; $\text{C}^{\text{V}} - \text{As, Sb}$. The ternary compounds $\text{Cu}(\text{Ag})_8\text{GeS}_6$, Ag_8SnS_6 та $\text{Cu}(\text{Ag})_2\text{Ge}(\text{Sn})\text{S}_3$, formed in these systems are promising materials for practical use as semiconductors, nonlinear optical materials, functional materials for electronic equipment, and photovoltaic cells. Materials with ion-electron conductivity based on superionic conductors $\text{Cu}(\text{Ag})_7\text{PS}_6$, with an argyrodite structure $\text{Cu}(\text{Ag})_8\text{Ge}(\text{Sn})\text{S}_6$ are also of particular interest. Such materials have found use in solid-state ionics because they have significant cationic conductivity in the solid state and also possess valuable physicochemical and electrophysical properties. The formation of new compounds and solid solutions of copper- and silver-containing chalcogenides expands the range of valuable promising semiconductor materials with nonlinear optical, photoelectric, and thermoelectric properties for technology.

In recent years, systems in a metastable state have been actively studied. Due to wide transparency range, valuable optical properties, chemical resistance, chalcogenide glasses are used in IR optics, optoelectronics, telecommunications devices, laser technology, as a medium for holography, optical recording of information, etc.

Therefore, it is interesting in the scientific aspect, and in the future also in the applications, to study the trends of the component interaction, to determine the glass formation regions in the studied systems to establish the existence of new quaternary

compounds, solid solutions and glassy alloys. Such studies can become a reliable scientific basis for obtaining materials with pre-set properties and predict areas of their practical application.

The *Introduction* substantiates the relevance and the topic, formulates the goal and tasks of the research. The scientific novelty and practical significance of the obtained results are characterized. The connection of the thesis work with scientific plans and topics of the Department of Chemistry and Technologies of Lesya Ukrainka Volyn National University is shown. Information on publications and personal contribution of the Ph.D. student, on the structure and scope of the thesis is noted.

Chapter One of the thesis presents an analysis of literature information on the component interaction in the binary $\{A^I, B^{IV}, C^V\} - S$ and quasi-binary systems $A^I_2S - \{B^{IV}S_2, P_2S_5, C^V_2S_3\}$, $B^{IV}S_2 - \{P_2S_5, C^V_2S_3\}$, where $A^I - Cu, Ag$; $B^{IV} - Ge, Sn$; $C^V - As, Sb$. Crystallographic characteristics and structural features of known binary and ternary compounds formed in them are summarized and presented. Information is also given on the related selenium-containing quasi-ternary systems $A^I_2Se - B^{IV}Se_2 - C^V_2Se_3$ and some investigated sections $A^I_2B^{IV}S_3 - Sb_2S_3$, $A^I_2SnS_3 - \{AgSbS_2, Cu_3SbS_3\}$. The structure, glass formation and some properties of glassy substances are considered. After analyzing the literature data, conclusions were drawn regarding the prospects of establishing the nature of the component interaction in complex systems, solid solubility of a fourth component in the original compounds, structural characteristics of new phases and solid solutions, some properties of glasses.

Chapter Two describes the characteristics of the starting substances, synthesis methods for alloys for investigating the phase space of the studied multi-element systems and determining the glass formation regions. Physico-chemical methods of the investigation of crystalline and glassy sample are characterized.

The polycrystalline samples for research were synthesized by the direct single-temperature method by co-melting the batch of the initial components in the shaft-type temperature-controlled furnaces SSOL under the following regime: heating to 670 K at a rate of 20 K/h, holding for a day; heating to the maximum temperature of 1173 K at a rate

of 20 K/h; 6 h exposure; gradual cooling (~ 10 K/h) to 500 K. At this temperature, the samples were annealed for 500 h. The alloys were cooled with the furnace switched off.

The glassy samples were obtained in MP-52 furnaces with a PR-03 programmable temperature controller (Pt/Pt-Rh thermocouple, cold junction compensation). The containers were heated first to 670 K at a rate of 30 K/h, kept for 24 h, and then heated to the maximum temperature of 1173 K, kept for 10 h for homogenizing the melt. After that, the ampoules with the melt were quenched into sodium chloride solution with crushed ice to preserve the structure of the glass as much as possible. To prevent splashing of the melt during the quenching process, as well as to reduce losses due to condensation of the vapor phase through the walls of the ampoules, the walls were thermostated with asbestos cord.

The following physico-chemical analysis methods were used to study the samples: X-ray phase and X-ray structural analysis (DRON 4-13 diffractometer, $\text{CuK}\alpha$ radiation), differential thermal analysis (a Paulik-Paulik-Erdi derivatograph, Pt/Pt-Rh thermocouple and the set-up of an NTF Proget "Thermodent-03" regulated heating furnace and a thermocouple signal amplification unit), microstructural analysis (a Leica VMHT Auto microhardness tester). The morphology of certain alloys, their qualitative and quantitative composition was determined using spectral methods of scanning electron microscopy and energy dispersive X-ray spectroscopy (Tescan Vega3 LMU electron microscope with Oxford Instruments Aztec ONE system, X-Max^N20 detector).

Chapter Three presents the results of the study of the phase equilibria of the $\text{A}_2\text{S} - \text{B}^{\text{IV}}\text{S}_2 - \text{P}_2\text{S}_5$ ($\text{C}^{\text{V}}_2\text{S}_3$) systems, investigated isothermal and several vertical sections and liquidus surface projections onto the concentration triangle.

The $\text{Cu}_2\text{S} - \text{GeS}_2 - \text{P}_2\text{S}_5$ system

The investigation of the isothermal section of the $\text{Cu}_2\text{S} - \text{GeS}_2 - \text{P}_2\text{S}_5$ system at 500 K revealed the existence of 10 single-phase fields which form 13 two-phase and 6 three-phase regions. Phase interaction in the system is characterized by the formation of solid solutions of Cu_2S , Cu_7PS_6 , Cu_3PS_4 , Cu_8GeS_6 , Cu_2GeS_3 of considerable length. According to the results of differential thermal and X-ray phase analysis, phase diagram of the $\text{Cu}_8\text{GeS}_6 - \text{Cu}_7\text{PS}_6$ section is quasi-binary at 300 K and is characterized by significant solid solution range of LT-modification of Cu_7PS_6 up to 30 mol. %, and from ~ 9 to

32 mol. % Cu_7PS_6 of the HTM of both compounds. However, the section is not a quasi-binary system in the entire studied temperature range due to the peritectic nature of Cu_8GeS_6 . It was established that all samples of the $\text{Cu}_2\text{GeS}_3 - \text{Cu}_3\text{PS}_4$ section with a content of 50-100 mol. % Cu_3PS_4 are single-phase and represent solid solution of the substitution type $\text{Cu}_3\text{Ge}_x\text{P}_{1-x}\text{S}_4$. The extent of the solid solution range of Cu_3PS_4 in the system is up to 10 mol. %. Phase diagram of the quasi-binary system $\text{Cu}_2\text{S} - \text{GeS}_2$ was refined from the results of differential thermal and X-ray phase analysis.

The $\text{Cu}_2\text{S} - \text{SnS}_2 - \text{P}_2\text{S}_5$ system

The study of phase equilibria in the $\text{Cu}_2\text{S} - \text{SnS}_2 - \text{P}_2\text{S}_5$ revealed the existence of ten single-phase fields. The system features phase interaction with the formation of α , β , γ , δ , ε solid solution ranges of Cu_2S , Cu_2SnS_3 , $\text{Cu}_2\text{Sn}_4\text{S}_9$, Cu_7PS_6 , Cu_3PS_4 , respectively. The two-phase equilibria of the system divide the Gibbs triangle into eight three-phase fields, $\alpha - \text{Cu}_4\text{SnS}_4 - \delta$, $\delta - \text{Cu}_4\text{SnS}_4 - \beta$, $\varepsilon - \delta - \beta$, $\varepsilon - \beta - \gamma$, $\varepsilon - \gamma - \text{SnS}_2$, $\varepsilon - \text{SnS}_2 - \text{SnP}_2\text{S}_7$, $\varepsilon - \text{SnP}_2\text{S}_7 - \text{SnP}_4\text{S}_{12}$, $\varepsilon - \text{SnP}_4\text{S}_{12} - \text{P}_2\text{S}_5$. Investigation of the $\text{SnS}_2 - \text{P}_2\text{S}_5$ system revealed the existence of new ternary phases with the stoichiometric composition of $\text{SnP}_4\text{S}_{12}$ (33.3 mol. % SnS_2 /66.7 mol. % P_2S_5) and SnP_2S_7 (50 mol. % SnS_2 / 50 mol. % P_2S_5).

The $\text{Cu}_2\text{S} - \text{As}_2\text{S}_3 - \text{GeS}_2$ system

Phase equilibria in the quasi-ternary system $\text{Cu}_2\text{S} - \text{As}_2\text{S}_3 - \text{GeS}_2$ at 500 K are represented by an isothermal section. The formation of a new quaternary compound $\text{Cu}_6\text{As}_4\text{GeS}_{11}$ (50 mol. % Cu_2S /33.3 mol. % As_2S_3 /16.7 mol. % SnS_2) was established. The system contains ten single-phase, eighteen two-phase, and nine three-phase fields, $\text{Cu}_2\text{S} - \text{Cu}_3\text{AsS}_3 - \text{Cu}_8\text{GeS}_6$, $\text{Cu}_3\text{AsS}_3 - \text{Cu}_8\text{GeS}_6 - \text{Cu}_4\text{GeS}_4$, $\text{Cu}_3\text{AsS}_3 - \text{Cu}_4\text{GeS}_4 - \text{Cu}_2\text{GeS}_3$, $\text{Cu}_4\text{As}_2\text{S}_5 - \text{Cu}_3\text{AsS}_3 - \text{Cu}_2\text{GeS}_3$, $\text{Cu}_6\text{As}_4\text{S}_9 - \text{Cu}_4\text{As}_2\text{S}_5 - \text{Cu}_2\text{GeS}_3$, $\text{Cu}_6\text{As}_4\text{S}_9 - \text{Cu}_2\text{GeS}_3 - \text{Cu}_6\text{As}_4\text{GeS}_{11}$, $\text{As}_2\text{S}_3 - \text{Cu}_6\text{As}_4\text{S}_9 - \text{Cu}_6\text{As}_4\text{GeS}_{11}$, $\text{As}_2\text{S}_3 - \text{Cu}_6\text{As}_4\text{GeS}_{11} - \text{Cu}_2\text{GeS}_3$, $\text{As}_2\text{S}_3 - \text{Cu}_2\text{GeS}_3 - \text{GeS}_2$.

The $\text{Cu}_2\text{S} - \text{As}_2\text{S}_3 - \text{SnS}_2$ system

The existence of the quaternary compound $\text{Cu}_6\text{As}_4\text{SnS}_{11}$ was found in the $\text{Cu}_2\text{S} - \text{As}_2\text{S}_3 - \text{SnS}_2$ system at 500 K for the first time, similarly to the germanium system. Under the studied conditions, the system contains nine single-phase, eighteen two-phase and nine three-phase fields, $\text{Cu}_2\text{S} - \text{Cu}_3\text{AsS}_3 - \text{Cu}_4\text{SnS}_4$, $\text{Cu}_3\text{AsS}_3 - \text{Cu}_4\text{SnS}_4 - \text{Cu}_2\text{SnS}_3$, $\text{Cu}_3\text{AsS}_3 -$

$\text{Cu}_4\text{As}_2\text{S}_5 - \text{Cu}_2\text{SnS}_3$, $\text{Cu}_6\text{As}_4\text{S}_9 - \text{Cu}_4\text{As}_2\text{S}_5 - \text{Cu}_6\text{As}_4\text{SnS}_{11}$, $\text{Cu}_4\text{As}_2\text{S}_5 - \text{Cu}_2\text{SnS}_3 - \text{Cu}_6\text{As}_4\text{SnS}_{11}$, $\text{As}_2\text{S}_3 - \text{Cu}_6\text{As}_4\text{S}_9 - \text{Cu}_6\text{As}_4\text{SnS}_{11}$, $\text{As}_2\text{S}_3 - \text{Cu}_6\text{As}_4\text{SnS}_{11} - \text{Cu}_2\text{SnS}_3$, $\text{As}_2\text{S}_3 - \text{Cu}_2\text{SnS}_3 - \text{Cu}_2\text{Sn}_4\text{S}_9$, $\text{As}_2\text{S}_3 - \text{Cu}_2\text{Sn}_4\text{S}_9 - \text{SnS}_2$.

The $\text{Cu}_2\text{S} - \text{Sb}_2\text{S}_3 - \text{GeS}_2$ system

Phase equilibria in the $\text{Cu}_2\text{S} - \text{Sb}_2\text{S}_3 - \text{GeS}_2$ system at 500 K are represented by an isothermal section. The system features phase interaction with the formation of α , β , γ , δ , ε solid solution ranges of Cu_2S , Sb_2S_3 , Cu_3SbS_3 , Cu_8GeS_6 , Cu_2GeS_3 , respectively. The system contains 8 single-phase fields and 13 regions of two-phase equilibria which divide the concentration triangle into 6 three-phase fields, $\alpha - \gamma - \delta$, $\gamma - \delta - \text{Cu}_4\text{GeS}_4$, $\gamma - \text{Cu}_4\text{GeS}_4 - \varepsilon$, $\text{CuSbS}_2 - \gamma - \varepsilon$, $\beta - \text{CuSbS}_2 - \varepsilon$, $\beta - \varepsilon - \text{GeS}_2$. Phase diagrams of the $\text{Sb}_2\text{S}_3 - \text{GeS}_2$, $\text{Cu}_3\text{SbS}_3 - \text{Cu}_2\text{GeS}_3$, $\text{Sb}_2\text{S}_3 - \text{Cu}_2\text{GeS}_3$ systems were investigated from the results of differential thermal and X-ray phase analysis. The systems are of the eutectic type with crystallization of the solid solutions of Sb_2S_3 , Cu_3SbS_3 and Cu_2GeS_3 .

The $\text{Cu}_2\text{S} - \text{Sb}_2\text{S}_3 - \text{SnS}_2$ system

Phase equilibria in the quasi-ternary system $\text{Cu}_2\text{S} - \text{Sb}_2\text{S}_3 - \text{SnS}_2$ at 500 K were determined by X-ray phase, microstructure and differential thermal analysis methods. The system features solid solution ranges α , β , γ , δ , ε , ζ , η of Cu_2S , Sb_2S_3 , SnS_2 , Cu_3SbS_3 , Cu_4SnS_4 , Cu_2SnS_3 , $\text{Cu}_2\text{Sn}_4\text{S}_9$, respectively. The system has 15 two-phase equilibria between binary and ternary compounds of the bounding sides $\text{Cu}_2\text{S} - \text{Sb}_2\text{S}_3$, $\text{Cu}_2\text{S} - \text{SnS}_2$, $\text{Sb}_2\text{S}_3 - \text{SnS}_2$. They divide the concentration triangle plane into 7 three-phase fields, $\alpha - \delta - \varepsilon$, $\delta - \varepsilon - \zeta$, $\text{CuSbS}_2 - \delta - \zeta$, $\beta - \text{CuSbS}_2 - \zeta$, $\beta - \zeta - \eta$, $\beta - \eta - \text{Sb}_2\text{SnS}_5$, $\text{Sb}_2\text{SnS}_5 - \eta - \gamma$.

Seven vertical sections were investigated, of which four are quasi-binary systems of the eutectic type ($\text{Cu}_3\text{SbS}_3 - \text{Cu}_2\text{SnS}_3$, $\text{CuSbS}_2 - \text{Cu}_2\text{SnS}_3$, $\text{Sb}_2\text{S}_3 - \text{Cu}_2\text{SnS}_3$, $\text{Sb}_2\text{S}_3 - \text{SnS}_2$) and three are non-quasi-binary ($\text{Cu}_3\text{SbS}_3 - \text{Cu}_4\text{SnS}_4$, $\text{Sb}_2\text{S}_3 - \text{Cu}_2\text{Sn}_4\text{S}_9$, $\text{Sb}_2\text{SnS}_5 - \text{Cu}_2\text{Sn}_4\text{S}_9$) as Cu_4SnS_4 and $\text{Cu}_2\text{Sn}_4\text{S}_9$ are formed in the solid phase, and Sb_2SnS_5 is incongruent. Liquidus surface projection of the $\text{Cu}_2\text{S} - \text{Sb}_2\text{S}_3 - \text{SnS}_2$ system onto the concentration triangle was plotted from obtained results and literature data. The liquidus consists of 21 curves of monovariant equilibria and 9 ternary invariant processes (3 peritectic and 6 eutectic). The Cu_2SnS_3 compound has the largest field of the primary

crystallization, which is involved in 2 invariant processes on the bounding side $\text{Cu}_2\text{S} - \text{SnS}_2$ and 9 processes inside the system.

The $\text{Ag}_2\text{S} - \text{GeS}_2 - \text{P}_2\text{S}_5$ system

Phase equilibria in the quasi-ternary system $\text{Ag}_2\text{S} - \text{GeS}_2 - \text{P}_2\text{S}_5$ at 500 K are represented by an isothermal section. Ten single-phase fields and 17 regions of two-phase equilibria ($\text{Ag}_2\text{S} - \text{Ag}_7\text{PS}_6$, $\text{Ag}_7\text{PS}_6 - \text{Ag}_3\text{PS}_4$, $\text{Ag}_3\text{PS}_4 - \text{Ag}_4\text{P}_2\text{S}_7$, $\text{Ag}_4\text{P}_2\text{S}_7 - \text{AgPS}_3$, $\text{AgPS}_3 - \text{P}_2\text{S}_5$, $\text{Ag}_2\text{S} - \text{Ag}_8\text{GeS}_6$, $\text{Ag}_8\text{GeS}_6 - \text{Ag}_{10}\text{Ge}_3\text{S}_{11}$, $\text{Ag}_{10}\text{Ge}_3\text{S}_{11} - \text{Ag}_2\text{GeS}_3$, $\text{Ag}_2\text{GeS}_3 - \text{GeS}_2$, $\text{GeS}_2 - \text{P}_2\text{S}_5$, $\text{Ag}_7\text{PS}_6 - \text{Ag}_8\text{GeS}_6$, $\text{Ag}_3\text{PS}_4 - \text{Ag}_8\text{GeS}_6$, $\text{Ag}_3\text{PS}_4 - \text{Ag}_{10}\text{Ge}_3\text{S}_{11}$, $\text{Ag}_3\text{PS}_4 - \text{Ag}_2\text{GeS}_3$, $\text{Ag}_3\text{PS}_4 - \text{GeS}_2$, $\text{Ag}_4\text{P}_2\text{S}_7 - \text{GeS}_2$, $\text{AgPS}_3 - \text{GeS}_2$) divide the concentration triangle into 8 three-phase fields. The interactions in the $\text{Ag}_8\text{GeS}_6 - \text{Ag}_7\text{PS}_6$ system were studied using X-ray diffraction and DTA methods. The section is quasi-binary and is characterized by mutual miscibility of components in the liquid state and the solid solubility of the high-temperature modifications of these compounds $\text{Ag}_{8-x}\text{Ge}_{1-x}\text{P}_x\text{S}_6$. In the subsolidus region at 300 K, the single-phase fields are separated by two-phase regions in the range of 25–65 mol. % Ag_7PS_6 (SG $Pna2_1 + SG F-43m$) and 75–85 mol. % Ag_7PS_6 (SG $P2_13 + SG F-43m$). The formation of substitution solid solutions $\text{Ag}_{8-x}\text{Ge}_{1-x}\text{P}_x\text{S}_6$ with increasing temperature significantly expands the region of the high-temperature cubic phase (SG $F-43m$).

The $\text{Ag}_2\text{S} - \text{SnS}_2 - \text{P}_2\text{S}_5$ system

The existence of 12 single-phase fields was determined in the quasi-ternary system $\text{Ag}_2\text{S} - \text{SnS}_2 - \text{P}_2\text{S}_5$ at 500 K. The two-phase equilibria ($\text{Ag}_2\text{S} - \text{Ag}_7\text{PS}_6$, $\text{Ag}_7\text{PS}_6 - \text{Ag}_3\text{PS}_4$, $\text{Ag}_3\text{PS}_4 - \text{Ag}_4\text{P}_2\text{S}_7$, $\text{Ag}_4\text{P}_2\text{S}_7 - \text{AgPS}_3$, $\text{AgPS}_3 - \text{P}_2\text{S}_5$, $\text{Ag}_2\text{S} - \text{Ag}_8\text{SnS}_6$, $\text{Ag}_8\text{SnS}_6 - \text{Ag}_2\text{SnS}_3$, $\text{Ag}_2\text{SnS}_3 - \text{Ag}_4\text{Sn}_3\text{S}_8$, $\text{Ag}_4\text{Sn}_3\text{S}_8 - \text{SnS}_2$, $\text{SnS}_2 - \text{SnP}_2\text{S}_7$, $\text{SnP}_2\text{S}_7 - \text{SnP}_4\text{S}_{12}$, $\text{SnP}_4\text{S}_{12} - \text{P}_2\text{S}_5$, $\text{Ag}_8\text{SnS}_6 - \text{Ag}_7\text{PS}_6$, $\text{Ag}_8\text{SnS}_6 - \text{Ag}_3\text{PS}_4$, $\text{Ag}_2\text{SnS}_3 - \text{Ag}_3\text{PS}_4$, $\text{Ag}_4\text{Sn}_3\text{S}_8 - \text{Ag}_3\text{PS}_4$, $\text{SnS}_2 - \text{Ag}_3\text{PS}_4$, $\text{SnS}_2 - \text{Ag}_4\text{P}_2\text{S}_7$, $\text{Ag}_4\text{P}_2\text{S}_7 - \text{SnP}_2\text{S}_7$, $\text{Ag}_4\text{P}_2\text{S}_7 - \text{SnP}_4\text{S}_{12}$, $\text{AgPS}_3 - \text{SnP}_4\text{S}_{12}$) separate the concentration triangle into 10 three-phase fields. The homogeneity regions of the starting binary and ternary compounds are negligible except for Ag_8SnS_6 and Ag_7PS_6 . The $\text{Ag}_8\text{SnS}_6 - \text{Ag}_7\text{PS}_6$ system is a quasi-binary section and is characterized by complete mutual solubility of the components both in the liquid and solid state between the HT modifications of these compounds. In the sub-solidus region at 300 K, the single-

phase regions are separated by two-phase regions in the range 25-42 mol. % Ag_7PS_6 (SG $Pna2_1 + SG F-43m$) and 65-73 mol. % Ag_7PS_6 (SG $P2_13 + SG F-43m$).

The $\text{Ag}_2\text{S} - \text{As}_2\text{S}_3 - \text{GeS}_2$ system

The isothermal section of the $\text{Ag}_2\text{S} - \text{As}_2\text{S}_3 - \text{GeS}_2$ system at 500 K is characterized by the existence of eight single-phase fields, Ag_2S , As_2S_3 , GeS_2 , Ag_3AsS_3 , AgAsS_2 , Ag_8GeS_6 , $\text{Ag}_{10}\text{Ge}_3\text{S}_{11}$, Ag_2GeS_3 . Thirteen two-phase equilibria split the concentration triangle into 6 three-phase fields ($\text{Ag}_2\text{S} - \text{Ag}_3\text{AsS}_3 - \text{Ag}_8\text{GeS}_6$, $\text{AgAsS}_2 - \text{Ag}_3\text{AsS}_3 - \text{Ag}_8\text{GeS}_6$, $\text{AgAsS}_2 - \text{Ag}_8\text{GeS}_6 - \text{Ag}_{10}\text{Ge}_3\text{S}_{11}$, $\text{AgAsS}_2 - \text{Ag}_{10}\text{Ge}_3\text{S}_{11} - \text{Ag}_2\text{GeS}_3$, $\text{AgAsS}_2 - \text{Ag}_2\text{GeS}_3 - \text{GeS}_2$, $\text{As}_2\text{S}_3 - \text{AgAsS}_2 - \text{GeS}_2$). The homogeneity region of the Ag_8GeS_6 compound has the largest extent (~20-100 mol. % Ag_8GeS_6) along the quasi-binary section $\text{Ag}_3\text{AsS}_3 - \text{Ag}_8\text{GeS}_6$. Solid solubility based on other compounds is negligible.

The $\text{Ag}_2\text{S} - \text{As}_2\text{S}_3 - \text{SnS}_2$ system

The existence of a new quaternary compound of the $\text{Ag}_{11}\text{As}_3\text{SnS}_{12}$ composition was found for the first time in the $\text{Ag}_2\text{S} - \text{As}_2\text{S}_3 - \text{SnS}_2$ system at the intersection of $\text{AgAsS}_2 - \text{Ag}_8\text{SnS}_6$ and $\text{Ag}_3\text{AsS}_3 - \text{Ag}_2\text{SnS}_3$. The isothermal section at 500 K features 9 single-phase, 16 two-phase and 8 three-phase fields ($\text{Ag}_2\text{S} - \text{Ag}_3\text{AsS}_3 - \text{Ag}_8\text{SnS}_6$, $\text{Ag}_3\text{AsS}_3 - \text{Ag}_8\text{SnS}_6 - \text{Ag}_{11}\text{SnAs}_3\text{S}_{12}$, $\text{AgAsS}_2 - \text{Ag}_3\text{AsS}_3 - \text{Ag}_{11}\text{SnAs}_3\text{S}_{12}$, $\text{Ag}_8\text{SnS}_6 - \text{Ag}_2\text{SnS}_3 - \text{Ag}_{11}\text{SnAs}_3\text{S}_{12}$, $\text{Ag}_{11}\text{SnAs}_3\text{S}_{12} - \text{AgAsS}_2 - \text{Ag}_2\text{SnS}_3$, $\text{AgAsS}_2 - \text{Ag}_2\text{SnS}_3 - \text{Ag}_4\text{Sn}_3\text{S}_8$, $\text{AgAsS}_2 - \text{Ag}_4\text{Sn}_3\text{S}_8 - \text{SnS}_2$, $\text{As}_2\text{S}_3 - \text{AgAsS}_2 - \text{SnS}_2$). Solid solubility based on the starting binary and ternary compounds is negligible.

The $\text{Ag}_2\text{S} - \text{Sb}_2\text{S}_3 - \text{GeS}_2$ system

Phase equilibria in the quasi-ternary system $\text{Ag}_2\text{S} - \text{GeS}_2 - \text{Sb}_2\text{S}_3$ at 500 K are represented by the isothermal section of the studied system. A quaternary thiosalt of the $\text{Ag}_{11}\text{Sb}_3\text{GeS}_{12}$ composition was found for the first time that at the intersection of $\text{AgSbS}_2 - \text{Ag}_8\text{GeS}_6$ and $\text{Ag}_3\text{SbS}_3 - \text{Ag}_2\text{GeS}_3$ with a component ratio of 3:1 in either system. Nine single-phase fields and 16 regions of two-phase equilibria divide the concentration triangle into 8 fields of three-phase equilibria, $\text{Ag}_2\text{S} - \text{Ag}_3\text{SbS}_3 - \text{Ag}_8\text{GeS}_6$, $\text{Ag}_3\text{SbS}_3 - \text{Ag}_8\text{GeS}_6 - \text{Ag}_{11}\text{Sb}_3\text{GeS}_{12}$, $\text{AgSbS}_2 - \text{Ag}_3\text{SbS}_3 - \text{Ag}_{11}\text{Sb}_3\text{GeS}_{12}$, $\text{Sb}_2\text{S}_3 - \text{AgSbS}_2 - \text{Ag}_{11}\text{Sb}_3\text{GeS}_{12}$, $\text{Sb}_2\text{S}_3 - \text{Ag}_{11}\text{Sb}_3\text{GeS}_{12} - \text{Ag}_8\text{GeS}_6$, $\text{Sb}_2\text{S}_3 - \text{Ag}_8\text{GeS}_6 - \text{Ag}_{10}\text{Ge}_3\text{S}_{11}$, $\text{Sb}_2\text{S}_3 - \text{Ag}_{10}\text{Ge}_3\text{S}_{11} - \text{Ag}_2\text{GeS}_3$, $\text{Sb}_2\text{S}_3 - \text{Ag}_2\text{GeS}_3 - \text{GeS}_2$. Phase diagram of the vertical section $\text{Sb}_2\text{S}_3 - \text{Ag}_2\text{GeS}_3$

was investigated from obtained XRD and DTA results, which is a quasi-binary system of the eutectic type, with solid solubility of the end compounds.

The $Ag_2S - Sb_2S_3 - SnS_2$ system

Similarly to germanium-containing system, the existence of the quaternary compound $Ag_{11}Sb_3SnS_{12}$ was established for the first time in the $Ag_2S - Sb_2S_3 - SnS_2$ system at 500 K at the intersection of $AgSbS_2 - Ag_8SnS_6$ and $Ag_3SbS_3 - Ag_2SnS_3$. The system is characterized by solid solutions α , β , γ , δ , ε , ζ , η , σ of the binary compounds Ag_2S , Sb_2S_3 , SnS_2 , ternary Ag_3SbS_3 , $AgSbS_2$, Ag_8SnS_6 , Ag_2SnS_3 and quaternary compound $Ag_{11}Sb_3SnS_{12}$, respectively, with the exception of compounds $Ag_4Sn_3S_8$ and Sb_2SnS_5 . We established the existence of 10 single-phase fields and 18 two-phase equilibria which separate the concentration triangle into 9 three-phase regions, $Ag_2S - Ag_3SbS_3 - Ag_8SnS_6$, $Ag_3SbS_3 - Ag_8SnS_6 - Ag_{11}Sb_3SnS_{12}$, $AgSbS_2 - Ag_3SbS_3 - Ag_{11}Sb_3SnS_{12}$, $AgSbS_2 - Ag_{11}Sb_3SnS_{12} - Ag_2SnS_3$, $Ag_8SnS_6 - Ag_{11}Sb_3SnS_{12} - Ag_2SnS_3$, $AgSbS_2 - Ag_2SnS_3 - Ag_4Sn_3S_8$, $AgSbS_2 - Ag_4Sn_3S_8 - SnS_2$, $AgSbS_2 - SnS_2 - Sb_2SnS_5$, $AgSbS_2 - Sb_2SnS_5 - Sb_2S_3$.

Seven vertical sections were investigated of which five are quasi-binary ($Ag_3SbS_3 - Ag_8SnS_6$, $Ag_3SbS_3 - Ag_2SnS_3$, $AgSbS_2 - Ag_8SnS_6$, $AgSbS_2 - Ag_2SnS_3$, $AgSbS_2 - SnS_2$). The $AgSbS_2 - Ag_4Sn_3S_8$ and $AgSbS_2 - Sb_2SnS_5$ sections are non-quasi-binary due to peritectic formation of $Ag_4Sn_3S_8$ and Sb_2SnS_5 . The quaternary compound $Ag_{11}Sb_3SnS_{12}$ is formed congruently at 920 K and has a polymorphous transition at 646 K. The liquidus surface projection the $Ag_2S - Sb_2S_3 - SnS_2$ system was plotted from literature data and own research results. The system liquidus consists of 10 fields of the primary crystallization of the solid solutions α - Ag_2S , β - Sb_2S_3 , γ - SnS_2 , δ - Ag_3SbS_3 , ε - $AgSbS_2$, ζ - Ag_8SnS_6 , η - Ag_2SnS_3 , σ - $Ag_{11}Sb_3SnS_{12}$ and compounds $Ag_4Sn_3S_8$ and Sb_2SnS_5 , that are separated by curves of monovariant equilibria that converge at 9 ternary invariant points (7 eutectic (E_1 - E_7) and 2 peritectic (U_1 , U_2)).

Chapter Four presents the results of the study of glass formation in 12 quasi-ternary systems $Cu(Ag)_2S - Ge(Sn)S_2 - P_2S_5$ and $Cu(Ag)_2S - As(Sb)_2S_3 - Ge(Sn)S_2$. Alloys were prepared by quenching the melts from 1173 K into sodium chloride solution with crushed ice.

The glass-formation regions in the quasi-ternary systems $\text{Cu}_2\text{S} - \text{As}(\text{Sb})_2\text{S}_3 - \text{GeS}_2$ and $\text{Cu}_2\text{S} - \text{GeS}_2 - \text{P}_2\text{S}_5$ are adjacent to the $\text{As}(\text{Sb})_2\text{S}_3 - \text{GeS}_2$ and $\text{GeS}_2 - \text{P}_2\text{S}_5$ sides where they extend in the entire concentration range. The maximum content of Cu_2S which could be introduced into the glass composition of these systems was ~10-15 mol. %. The glass formation regions are shorter in similar tin-containing systems as SnS_2 -based alloys have significantly weaker affinity to glass formation than GeS_2 .

The glass formation regions in the quasi-ternary systems $\text{Ag}_2\text{S} - \text{GeS}_2 - \text{P}_2\text{S}_5$ and $\text{Ag}_2\text{S} - \text{As}(\text{Sb})_2\text{S}_3 - \text{GeS}_2$ are significant and occupy more than half of the triangle area. The samples are glassy in the entire concentration range of the sections $\text{GeS}_2 - \text{P}_2\text{S}_5$ and $\text{GeS}_2 - \text{As}(\text{Sb})_2\text{S}_3$. The maximum Ag_2S content included in the glass composition in the $\text{Ag}_2\text{S} - \text{GeS}_2 - \text{P}_2\text{S}_5$ system is 70 mol. %. The maximum Ag_2S content that was included in the glass in the $\text{Ag}_2\text{S} - \text{GeS}_2 - \text{As}(\text{Sb})_2\text{S}_3$ systems is 70 mol. % Ag_2S at the bounding side $\text{Ag}_2\text{S} - \text{As}_2\text{S}_3$ and 55 mol. % Ag_2S at the $\text{Ag}_2\text{S} - \text{GeS}_2$ side, respectively. Other systems of the studied type $\text{Cu}(\text{Ag})_2\text{S} - \text{Ge}(\text{Sn})\text{S}_2 - \text{As}(\text{Sb})_2\text{S}_3$ (P_2S_5) have substantially narrower glass formation regions.

Characteristic temperatures of thermal effects (glass transition, crystallization and melting point) were determined for individual glassy samples of the quasi-ternary systems $\text{Ag}_2\text{S} - \text{As}(\text{Sb})_2\text{S}_3 - \text{GeS}_2$ from the data of differential thermal analysis. It was determined that the glass transition temperature does not change significantly with an increase in the modifier content and is in the range of 402-421 K and 373-438 K for the $\text{Ag}_2\text{S} - \text{As}(\text{Sb})_2\text{S}_3 - \text{GeS}_2$ systems, respectively. For the steady Ag_2S concentration, the value of the glass transition and crystallization temperatures increases with content of germanium (IV) sulfide. The reduced glass transition temperature T_{gr} was calculated from obtained results which is in the range of 0.62-0.73 and 0.59-0.70 for the glasses of the $\text{Ag}_2\text{S} - \text{As}(\text{Sb})_2\text{S}_3 - \text{GeS}_2$ systems, respectively, which indicates high affinity of the samples to glass formation.

Keywords: chalcogenides, quasi-ternary systems, phase equilibria, isothermal sections, crystal structure, solid solutions, quaternary phases, glass formation regions, optical properties.

СПИСОК НАУКОВИХ ПУБЛІКАЦІЙ ЗДОБУВАЧА ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

– *статті в наукових фахових виданнях:*

1. Березнюк О. П., Олексеюк І. Д., Петрусь І. І., Смітюх О. В. Система $\text{Ag}_2\text{S} - \text{SnS}_2 - \text{P}_2\text{S}_5$. *Вісник Одеського національного університету. Серія: Хімія*. 2020. Том 25, вип. 4 (76). С. 32-44. (doi: [http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2020.4\(76\).216923](http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2020.4(76).216923)). Особистий внесок здобувача – синтез зразків, дослідження їх методами рентгенофазового та рентгеноструктурного аналізу, участь в обговоренні результатів.

2. Березнюк О. П., Петрусь І. І. Склоутворення в квазіпотрійних системах $\text{A}^{\text{I}}_2\text{S} - \text{B}^{\text{IV}}\text{S}_2 - \text{P}_2\text{S}_5$ ($\text{A}^{\text{I}} - \text{Cu, Ag}$; $\text{B}^{\text{IV}} - \text{Ge, Sn}$). *Науковий вісник Ужгородського університету. Серія Хімія*. 2020. Вип. 2 (44). С. 41-44. (doi: <http://dx.doi.org/10.24144/2414-0260.2020.2.41-44>). Особистий внесок здобувача – синтез зразків, дослідження їх методами рентгенофазового та рентгеноструктурного аналізу, участь в обговоренні результатів та написанні статті.

3. Березнюк О. П., Петрусь І. І., Смітюх О. В., Олексеюк І. Д. Склоутворення в квазіпотрійних системах $\text{A}^{\text{I}}_2\text{S} - \text{B}^{\text{IV}}\text{S}_2 - \text{C}^{\text{V}}_2\text{S}_3$ ($\text{A}^{\text{I}} - \text{Cu, Ag}$; $\text{B}^{\text{IV}} - \text{Ge, Sn}$, $\text{C}^{\text{V}} - \text{As, Sb}$). *Проблеми хімії та сталого розвитку*. 2021. Вип. 4. С. 3-10. (doi: <https://doi.org/10.32782/pcsd-2021-4-1>). Особистий внесок здобувача – синтез зразків, дослідження їх методами рентгенофазового та рентгеноструктурного аналізу, участь в обговоренні результатів.

4. Березнюк О. П., Петрусь І. І., Замуруєва О. В., Піскач Л. В. Властивості склозразків систем $\text{Ag}_2\text{S} - \text{GeS}_2 - \text{As}(\text{Sb})_2\text{S}_3$. *Науковий вісник Ужгородського університету. Серія Хімія*. 2022. Вип. 2 (48). С. 29-37. (doi: <http://dx.doi.org/10.24144/2414-0260.2022.2.29-37>). Особистий внесок здобувача – синтез зразків, дослідження їх методами рентгеноструктурного аналізу, участь в обговоренні результатів.

5. Березнюк О. П., Смітюх О. В., Піскач Л. В. Взаємодія по перерізах $\text{Cu}(\text{Ag})_7\text{PS}_6 - \text{Cu}(\text{Ag})_8\text{Ge}(\text{Sn})\text{S}_6$. *Проблеми хімії та сталого розвитку*. 2022. Вип. 4. С. 3-16. (doi: <https://doi.org/10.32782/pcsd-2022-4-1>). Особистий внесок здобувача –

синтез зразків, дослідження їх методами рентгенофазового та рентгеноструктурного аналізу, участь в обговоренні результатів.

6. Березнюк О. П., Алрікік М., Когут Ю. М., Піскач Л. В. Фазові рівноваги в системах $\text{Cu}(\text{Ag})_2\text{S} - \text{Sb}_2\text{S}_3 - \text{SnS}_2$. *Проблеми хімії та сталого розвитку*. 2022. Вип. 4. С. 17-30. (doi:<https://doi.org/10.32782/pcsd-2022-4-2>). Особистий внесок здобувача – синтез зразків, дослідження їх методами рентгенофазового та рентгеноструктурного аналізу, участь в обговоренні результатів.

– *статті в наукових виданнях, що включені у міжнародну базу Scopus:*

7. Berezniuk O. P., Petrus' I. I., Olekseyuk I. D., Zamuruyeva O. V., Skipalskiy M. I. Phase equilibria, glass formation and optical properties of glasses in the $\text{Ag}_2\text{S} - \text{B}^{\text{IV}}\text{S}_2 - \text{C}^{\text{V}}\text{S}_3$ systems ($\text{B}^{\text{IV}} - \text{Ge, Sn}$; $\text{C}^{\text{V}} - \text{As, Sb}$). *Physics and Chemistry of Solid State. Section: Chemistry*. 2022. V. 23, № 1. P. 57-61. (doi:[10.15330/pcss.23.1.57-61](https://doi.org/10.15330/pcss.23.1.57-61)). Особистий внесок здобувача – синтез зразків, дослідження їх методами рентгенофазового та рентгеноструктурного аналізу, участь в обговоренні результатів та написанні статті.

– *статті в іноземних виданнях:*

8. Berezniuk O. P., Petrus' I. I., Olekseyuk I. D., Smitiukh O. V., Zamuruyeva O. V., Nakhod V. V. The $\text{Ag}_2\text{S} - \text{GeS}_2 - \text{P}_2\text{S}_5$ system at 500 K. *Journal of Solid State Chemistry*. 2022. V. 313. P. 123340 (doi:[10.1016/J.JSSC.2022.123340](https://doi.org/10.1016/J.JSSC.2022.123340)). Особистий внесок здобувача – синтез зразків, дослідження їх методами рентгенофазового та рентгеноструктурного аналізу, участь в обговоренні результатів.

– *публікації в інших наукових виданнях та збірниках матеріалів конференцій:*

9. Березнюк О. П., Нестерчук О. В. Ізотермічний переріз системи $\text{Cu}_2\text{S} - \text{GeS}_2 - \text{Sb}_2\text{S}_3$ при 500 К. *Проблеми та перспективи розвитку української науки: збірник наукових матеріалів XIII Міжнародної науково-практичної інтернет – конференції (м. Вінниця, 27 жовтня 2017 р.) / el-conf.com.ua, 2017. С. 30 - 33. Особистий внесок здобувача – синтез зразків, дослідження їх методами рентгенофазового та рентгеноструктурного аналізу, участь в обговоренні результатів та написанні тез.*

10. Березнюк О. П., Мазурець І. І., Олексеюк І. Д. Встановлення меж областей склоутворення у системах $\text{Cu}_2\text{S} - \text{Ge}(\text{Sn})\text{S}_2 - \text{Sb}_2\text{S}_3$, $\text{Cu}_2\text{S} - \text{Ge}(\text{Sn})\text{S}_2 - \text{As}_2\text{S}_3$. *Хімічні Каразінські читання – 2018*: тези доповідей X Всеукраїнської наукової конференції студентів та аспірантів (м. Харків, 23–25 квітня 2018 р.) / Х.: ХНУ імені В. Н. Каразіна, 2018. С. 19-20. Особистий внесок здобувача – синтез зразків, дослідження їх методом рентгенофазового аналізу, участь в обговоренні результатів.

11. Березнюк О. П., Олексеюк І. Д., Мазурець І. І., Дунець Л. Ю. Система $\text{Ag}_2\text{S} - \text{GeS}_2 - \text{Sb}_2\text{S}_3$. *Сучасні проблеми хімії*: тези доповідей XIX Міжнародної конференції студентів та аспірантів (м. Київ, 22–24 травня 2018 р.). С. 43. Особистий внесок здобувача – дослідження зразків методами рентгенофазового та рентгеноструктурного аналізу, участь в обговоренні результатів.

12. Березнюк О. П., Остапчук Я. В., Мазурець І. І., Олексеюк І. Д. Квазіпотрійна система $\text{Ag}_2\text{S} - \text{GeS}_2 - \text{As}_2\text{S}_3$ при 500 К. *Інноваційний розвиток науки нового тисячоліття*: тези доповідей III Міжнародної науково-практичної конференції (м. Чернівці, 25–26 травня 2018 р.) / Херсон: видавництво «Молодий вчений», 2018. С. 185-188. Особистий внесок здобувача – дослідження зразків методами рентгенофазового та рентгеноструктурного аналізу, участь в обговоренні результатів.

13. Березнюк О. П., Дацька А. П., Мазурець І. І., Олексеюк І. Д. Фазові рівноваги та область склоутворення у квазіпотрійній системі $\text{Cu}_2\text{S} - \text{GeS}_2 - \text{As}_2\text{S}_3$. *Теорія і практика сучасної науки*: матеріали IV міжнародної науково-практичної конференції (м. Одеса, 23–24 листопада 2018 р.) / Херсон: видавництво «Молодий вчений», 2018. Ч. 2. С. 157-160. Особистий внесок здобувача – дослідження зразків методами рентгенофазового та рентгеноструктурного аналізу, участь в обговоренні результатів.

14. Березнюк О. П., Олексеюк І. Д., Мазурець І. І. Фазові рівноваги у системах $\text{Cu}_2\text{S} - \text{SnS}_2 - \text{As}_2\text{S}_3(\text{Sb}_2\text{S}_3)$ при 500 К. *Львівські хімічні читання – 2019*: збірник наукових праць XVII наукової конференції, присвяченої 150 річчю від дня створення періодичної системи хімічних елементів (м. Львів, 2–5 червня 2019 р.) / Львів: видавничий центр Львівського національного університету імені Івана

Франка, 2019. С. 210. Особистий внесок здобувача – синтез зразків, дослідження їх методами рентгенофазового та рентгеноструктурного аналізу, участь в обговоренні результатів.

15. Дунець Л. Ю., Березнюк О. П., Олексеюк І. Д., Петрусь І. І., Строк О. М. Фазові рівноваги та область склоутворення в системі $\text{Ag}_2\text{S} - \text{SnS}_2 - \text{Sb}_2\text{S}_3$. *Актуальні проблеми розвитку природничих та гуманітарних наук*: збірник матеріалів Міжнародної науково-практичної конференції (м. Луцьк, 5 грудня 2019 р.) / відп. ред. Зінченко М. О., Макарук Л.Л. Л: Вежа-Друк, 2019. С. 156-158. Особистий внесок здобувача – дослідження зразків методами рентгенофазового та рентгеноструктурного аналізу, участь в обговоренні результатів.

16. Березнюк О. П., Олексеюк І. Д., Петрусь І.І. Склоутворення в системах $\text{A}^{\text{I}}_2\text{S} - \text{B}^{\text{IV}}\text{S}_2 - \text{C}^{\text{V}}_2\text{S}_3$ ($\text{A}^{\text{I}} - \text{Cu, Ag}$; $\text{B}^{\text{IV}} - \text{Ge, Sn}$; $\text{C}^{\text{V}} - \text{As, Sb}$). *Релаксаційні, нелінійні, акустооптичні процеси і матеріали*: матеріали X Міжнародної наукової конференції (м. Луцьк – Світязь, 25-29 червня 2020 р.)/ Л.: Вежа, 2020. С. 60-62. Особистий внесок здобувача – участь в обговоренні результатів та написанні тез.

17. Березнюк О. П., Смітюх О. В., Піскач Л. В. Фазові рівноваги у квазіпотрійній системі $\text{Cu}_2\text{S} - \text{SnS}_2 - \text{P}_2\text{S}_5$ при 500 К. *Фізика і хімія твердого тіла. Стан, досягнення і перспективи*: матеріали VII Всеукраїнської науково-практичної конференції здобувачів вищої освіти та молодих вчених (м. Луцьк, 21–22 жовтня 2022 р.) / Л.: ІВВ ЛНТУ, 2022. С. 176. Особистий внесок здобувача – синтез зразків, участь в обговоренні результатів та написанні тез.

18. Березнюк О. П., Стеца І. Ю., Смітюх О. В., Піскач Л. В. Фізико-хімічна взаємодія по перерізах $\text{Cu}(\text{Ag})_7\text{PS}_6 - \text{Cu}(\text{Ag})_8\text{Ge}(\text{Sn})\text{S}_6$. *Education and science of today: intersectoral issues and development of sciences*: матеріали IV міжнародної науково-практичної конференції (м. Кембридж, 9 грудня 2022 р.) / Cambridge-Vinnitsia: P.C. Publishing House & European Scientific Platform, 2022. С. 76-81. doi:10.36074/logos-09.12.2022.22. Особистий внесок здобувача – синтез зразків, участь в обговоренні результатів та написанні тез.

19. Березнюк О. П., Алрікік М., Піскач Л. В.. Фізико-хімічна взаємодія між $\text{A}^{\text{I}}_3\text{C}^{\text{V}}\text{X}_3$ та сполуками в системах $\text{A}^{\text{I}}_2\text{S} - \text{C}^{\text{V}}_2\text{S}_3 - \text{B}^{\text{IV}}\text{S}_2$, де $\text{A}^{\text{I}} = \text{Cu, Ag}$; $\text{C}^{\text{V}} = \text{As, Sb}$;

$B^{IV}=Ge, Sn$. *Хімічні Каразінські читання – 2023*: тези доповідей XIV Всеукраїнської наукової конференції студентів та аспірантів (м. Харків, 25–27 квітня 2023 р.) / Х.: ХНУ імені В. Н. Каразіна, 2023. С. 18-19. Особистий внесок здобувача – синтез зразків, дослідження їх методом рентгенофазового аналізу, участь в обговоренні результатів.

ЗМІСТ

| | |
|---|----|
| ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ, СИМВОЛІВ ТА СКОРОЧЕНЬ | 31 |
| ВСТУП | 32 |
| РОЗДІЛ 1. ЛІТЕРАТУРНИЙ ОГЛЯД | 38 |
| 1.1. Фазові діаграми та властивості сполук бінарних систем | 38 |
| 1.1.1. Системи {Cu, Ag} – S | 39 |
| 1.1.2. Системи {Ge, Sn} – S | 40 |
| 1.1.3. Системи {P, As, Sb} – S | 41 |
| 1.2. Фазові діаграми та властивості сполук квазібінарних систем | 44 |
| 1.2.1. Системи $A^I_2S - B^{IV}S_2$, де $A^I - Cu, Ag$; $B^{IV} - Ge, Sn$ | 44 |
| 1.2.1.1. Системи {Cu ₂ S, Ag ₂ S} – GeS ₂ | 45 |
| 1.2.1.2. Системи {Cu ₂ S, Ag ₂ S} – SnS ₂ | 47 |
| 1.2.2. Системи $A^I_2S - \{P_2S_5, C^V_2S_3\}$, де $A^I - Cu, Ag$; $C^V - As, Sb$ | 49 |
| 1.2.2.1. Системи {Cu ₂ S, Ag ₂ S} – P ₂ S ₅ | 49 |
| 1.2.2.2. Системи {Cu ₂ S, Ag ₂ S} – As ₂ S ₃ | 51 |
| 1.2.2.3. Системи {Cu ₂ S, Ag ₂ S} – Sb ₂ S ₃ | 53 |
| 1.2.3. Системи $B^{IV}S_2 - \{P_2S_5, C^V_2S_3\}$, де $B^{IV} - Ge, Sn$; $C^V - As, Sb$ | 55 |
| 1.3. Квазіпотрійні системи $A^I_2X - B^{IV}X_2 - C^V_2X_3$, де $A^I - Cu, Ag$; $B^{IV} - Ge, Sn$; $C^V - As, Sb$; $X - S, Se$ | 58 |
| 1.3.1. Діаграми стану систем Cu ₂ SnS ₃ – Cu ₃ SbS ₃ (Sb ₂ S ₃) | 58 |
| 1.3.2. Діаграма стану системи Ag ₂ GeS ₃ – Sb ₂ S ₃ | 59 |
| 1.3.3. Діаграми стану систем Ag ₂ SnS ₃ – Sb ₂ S ₃ (AgSbS ₂) | 60 |
| 1.3.4. Системи Cu(Ag) ₂ Se – Ge(Sn)Se ₂ – As(Sb) ₂ Se ₃ | 61 |
| 1.4. Структурні особливості бінарних і потрійних фаз квазіпотрійних систем $A^I_2S - B^{IV}S_2 - P_2S_5$ ($C^V_2S_3$), де $A^I - Cu, Ag$; $B^{IV} - Ge, Sn$; $C^V - As, Sb$ | 64 |
| 1.5. Склоутворення в досліджуваних халькогенідних системах | 67 |
| 1.5.1. Структура склоподібних речовин систем $\{B^{IV}, C^V\} - \{S, Se\}$ | 68 |

| | |
|--|-----------|
| 1.5.2. Склоутворення в системах $\{\text{Ge, Sn}\} - \text{S}$, $\{\text{P, As, Sb}\} - \text{S}$ | 69 |
| 1.5.3. Склоутворення в системах $\text{Ag}_2\text{S} - \{\text{P}_2\text{S}_5, \text{GeS}_2, \text{Sb}_2\text{S}_3\}$ | 72 |
| 1.5.4. Склоутворення в системах $\text{GeS}_2 - \{\text{P}_2\text{S}_5, \text{As}_2\text{S}_3, \text{Sb}_2\text{S}_3\}$ | 72 |
| 1.5.5. Квазіпотрійні системи $\text{A}^{\text{I}}_2\text{X} - \text{B}^{\text{IV}}\text{X}_2 - \text{C}^{\text{V}}_2\text{X}_3$, де $\text{A}^{\text{I}} - \text{Cu, Ag}$; $\text{B}^{\text{IV}} - \text{Ge, Sn}$; $\text{C}^{\text{V}} - \text{As, Sb}$; $\text{X} - \text{S, Se}$ | 73 |
| 1.6. Висновки з літературного огляду | 74 |
| РОЗДІЛ 2. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА | 77 |
| 2.1. Характеристика вихідних речовин та методів синтезу | 77 |
| 2.2. Методи фізико-хімічного аналізу | 78 |
| 2.2.1. Рентгенівські методи дослідження | 78 |
| 2.2.2. Диференційно-термічний аналіз | 80 |
| 2.2.3. Мікроструктурний аналіз | 81 |
| 2.3. Електронно-мікроскопічні дослідження | 81 |
| 2.4. Дослідження фізичних властивостей стекол | 81 |
| 2.4.1. Вимірювання оптичних властивостей | 81 |
| 2.4.2. Дослідження спектрів фотолюмінесценції | 83 |
| РОЗДІЛ 3. ФАЗОВІ РІВНОВАГИ У СИСТЕМАХ $\text{A}^{\text{I}}_2\text{S} - \text{B}^{\text{IV}}\text{S}_2 - \text{P}_2\text{S}_5$, $\text{A}^{\text{I}}_2\text{S} - \text{C}^{\text{V}}_2\text{S}_3 - \text{B}^{\text{IV}}\text{S}_2$, де $\text{A}^{\text{I}} - \text{Cu, Ag}$; $\text{C}^{\text{V}} - \text{As, Sb}$; $\text{B}^{\text{IV}} - \text{Ge, Sn}$ | 85 |
| 3.1. Система $\text{Cu}_2\text{S} - \text{GeS}_2 - \text{P}_2\text{S}_5$ | 85 |
| 3.1.1. Переріз $\text{Cu}_2\text{S} - \text{GeS}_2$ | 88 |
| 3.1.2. Переріз $\text{Cu}_8\text{GeS}_6 - \text{Cu}_7\text{PS}_6$ | 88 |
| 3.1.3. Переріз $\text{Cu}_2\text{GeS}_3 - \text{Cu}_3\text{PS}_4$ | 91 |
| 3.1.4. Ізотермічний переріз системи $\text{Cu}_2\text{S} - \text{GeS}_2 - \text{P}_2\text{S}_5$ при 500 К | 95 |
| 3.2. Система $\text{Cu}_2\text{S} - \text{SnS}_2 - \text{P}_2\text{S}_5$ | 97 |
| 3.2.1. Ізотермічний переріз системи $\text{Cu}_2\text{S} - \text{SnS}_2 - \text{P}_2\text{S}_5$ при 500 К | 102 |
| 3.3. Система $\text{Cu}_2\text{S} - \text{As}_2\text{S}_3 - \text{GeS}_2$ | 104 |
| 3.3.1. Ізотермічний переріз системи $\text{Cu}_2\text{S} - \text{As}_2\text{S}_3 - \text{GeS}_2$ при 500 К | 106 |
| 3.4. Система $\text{Cu}_2\text{S} - \text{As}_2\text{S}_3 - \text{SnS}_2$ | 109 |
| 3.4.1. Переріз $\text{As}_2\text{S}_3 - \text{SnS}_2$ | 110 |

| | |
|---|-----|
| 3.4.2. Ізотермічний переріз системи $\text{Cu}_2\text{S} - \text{As}_2\text{S}_3 - \text{SnS}_2$ при 500 К | 111 |
| 3.5. Система $\text{Cu}_2\text{S} - \text{Sb}_2\text{S}_3 - \text{GeS}_2$ | 115 |
| 3.5.1. Переріз $\text{Sb}_2\text{S}_3 - \text{GeS}_2$ | 117 |
| 3.5.2. Переріз $\text{Cu}_3\text{SbS}_3 - \text{Cu}_2\text{GeS}_3$ | 118 |
| 3.5.3. Переріз $\text{Sb}_2\text{S}_3 - \text{Cu}_2\text{GeS}_3$ | 120 |
| 3.5.4. Ізотермічний переріз системи $\text{Cu}_2\text{S} - \text{Sb}_2\text{S}_3 - \text{GeS}_2$ при 500 К | 121 |
| 3.6. Система $\text{Cu}_2\text{S} - \text{Sb}_2\text{S}_3 - \text{SnS}_2$ | 123 |
| 3.6.1. Переріз $\text{Sb}_2\text{S}_3 - \text{SnS}_2$ | 123 |
| 3.6.2. Переріз $\text{Cu}_3\text{SbS}_3 - \text{Cu}_2\text{SnS}_3$ | 125 |
| 3.6.3. Переріз $\text{CuSbS}_2 - \text{Cu}_2\text{SnS}_3$ | 127 |
| 3.6.4. Переріз $\text{Sb}_2\text{S}_3 - \text{Cu}_2\text{SnS}_3$ | 129 |
| 3.6.5. Переріз $\text{Cu}_3\text{SbS}_3 - \text{Cu}_4\text{SnS}_4$ | 131 |
| 3.6.6. Переріз $\text{Sb}_2\text{S}_3 - \text{Cu}_2\text{Sn}_4\text{S}_9$ | 133 |
| 3.6.7. Переріз $\text{Sb}_2\text{SnS}_5 - \text{Cu}_2\text{Sn}_4\text{S}_9$ | 135 |
| 3.6.8. Ізотермічний переріз системи $\text{Cu}_2\text{S} - \text{Sb}_2\text{S}_3 - \text{SnS}_2$ при 500 К | 137 |
| 3.6.9. Проекція поверхні ліквідусу системи $\text{Cu}_2\text{S} - \text{Sb}_2\text{S}_3 - \text{SnS}_2$ | 138 |
| 3.7. Система $\text{Ag}_2\text{S} - \text{GeS}_2 - \text{P}_2\text{S}_5$ | 140 |
| 3.7.1. Переріз $\text{Ag}_8\text{GeS}_6 - \text{Ag}_7\text{PS}_6$ | 142 |
| 3.7.2. Ізотермічний переріз системи $\text{Ag}_2\text{S} - \text{GeS}_2 - \text{P}_2\text{S}_5$ при 500 К | 145 |
| 3.8. Система $\text{Ag}_2\text{S} - \text{SnS}_2 - \text{P}_2\text{S}_5$ | 147 |
| 3.8.1. Переріз $\text{Ag}_8\text{SnS}_6 - \text{Ag}_7\text{PS}_6$ | 148 |
| 3.8.2. Ізотермічний переріз системи $\text{Ag}_2\text{S} - \text{SnS}_2 - \text{P}_2\text{S}_5$ при 500 К | 155 |
| 3.9. Система $\text{Ag}_2\text{S} - \text{As}_2\text{S}_3 - \text{GeS}_2$ | 158 |
| 3.9.1. Ізотермічний переріз системи $\text{Ag}_2\text{S} - \text{As}_2\text{S}_3 - \text{GeS}_2$ при 500 К | 160 |
| 3.10. Система $\text{Ag}_2\text{S} - \text{As}_2\text{S}_3 - \text{SnS}_2$ | 162 |
| 3.10.1. Ізотермічний переріз системи $\text{Ag}_2\text{S} - \text{As}_2\text{S}_3 - \text{SnS}_2$ при 500 К | 162 |
| 3.11. Система $\text{Ag}_2\text{S} - \text{Sb}_2\text{S}_3 - \text{GeS}_2$ | 165 |
| 3.11.1. Переріз $\text{Sb}_2\text{S}_3 - \text{Ag}_2\text{GeS}_3$ | 166 |
| 3.11.2. Ізотермічний переріз системи $\text{Ag}_2\text{S} - \text{Sb}_2\text{S}_3 - \text{GeS}_2$ при 500 К | 168 |

| | |
|---|------------|
| 3.12. Система $\text{Ag}_2\text{S} - \text{Sb}_2\text{S}_3 - \text{SnS}_2$ | 170 |
| 3.12.1. Переріз $\text{Ag}_3\text{SbS}_3 - \text{Ag}_8\text{SnS}_6$ | 171 |
| 3.12.2. Переріз $\text{AgSbS}_2 - \text{Ag}_8\text{SnS}_6$ | 173 |
| 3.12.3. Переріз $\text{Ag}_3\text{SbS}_3 - \text{Ag}_2\text{SnS}_3$ | 177 |
| 3.12.4. Переріз $\text{AgSbS}_2 - \text{Ag}_4\text{Sn}_3\text{S}_8$ | 178 |
| 3.12.5. Переріз $\text{AgSbS}_2 - \text{Sb}_2\text{SnS}_5$ | 180 |
| 3.12.6. Переріз $\text{AgSbS}_2 - \text{Ag}_2\text{SnS}_3$ | 182 |
| 3.12.7. Переріз $\text{AgSbS}_2 - \text{SnS}_2$ | 184 |
| 3.12.8. Ізотермічний переріз системи $\text{Ag}_2\text{S} - \text{Sb}_2\text{S}_3 - \text{SnS}_2$ при 500 К | 185 |
| 3.12.9. Проекція поверхні ліквідусу системи $\text{Ag}_2\text{S} - \text{Sb}_2\text{S}_3 - \text{SnS}_2$ | 186 |
| 3.13. Висновки до розділу 3 | 188 |
| РОЗДІЛ 4. СКЛОУТВОРЕННЯ ТА ВЛАСТИВОСТІ СТЕКОЛ | 191 |
| 4.1. Склоутворення у квазіпотрійних системах | 191 |
| 4.1.1. Системи $\text{Cu}_2\text{S} - \text{Ge}(\text{Sn})\text{S}_2 - \text{P}_2\text{S}_5$ | 191 |
| 4.1.2. Системи $\text{Cu}_2\text{S} - \text{As}_2\text{S}_3 - \text{Ge}(\text{Sn})\text{S}_2$ | 193 |
| 4.1.3. Системи $\text{Cu}_2\text{S} - \text{Sb}_2\text{S}_3 - \text{Ge}(\text{Sn})\text{S}_2$ | 194 |
| 4.1.4. Системи $\text{Ag}_2\text{S} - \text{Ge}(\text{Sn})\text{S}_2 - \text{P}_2\text{S}_5$ | 196 |
| 4.1.5. Системи $\text{Ag}_2\text{S} - \text{As}_2\text{S}_3 - \text{Ge}(\text{Sn})\text{S}_2$ | 198 |
| 4.1.6. Системи $\text{Ag}_2\text{S} - \text{Sb}_2\text{S}_3 - \text{Ge}(\text{Sn})\text{S}_2$ | 200 |
| 4.2. Властивості склоподібних зразків | 202 |
| 4.2.1. Термічні характеристики склоразків | 202 |
| 4.2.2. Оптичні властивості стекол систем $\text{Ag}_2\text{S} - \text{GeS}_2 - \{\text{P}_2\text{S}_5, \text{As}_2\text{S}_3, \text{Sb}_2\text{S}_3\}$ | 205 |
| 4.2.3. Люмінесцентні властивості стекол систем $\text{Ag}_2\text{S} - \text{GeS}_2 - \{\text{As}_2\text{S}_3, \text{Sb}_2\text{S}_3\}$ з додаванням РЗМ | 212 |
| 4.3. Висновки до розділу 4 | 219 |
| СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ | 222 |
| ДОДАТКИ | 247 |

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ, СИМВОЛІВ ТА СКОРОЧЕНЬ

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

ВСТУП

Актуальність теми дослідження. Новітні технології потребують нових перспективних сполук або вдосконалення властивостей уже відомих, які містять поширені в природі і дешеві елементи. Вивчення фазових рівноваг у багатокомпонентних системах за участю складних речовин, встановлення меж існування твердих розчинів на їх основі, виявлення нових сполук є одним із етапів систематичного дослідження взаємодії між халькогенідами. Важливе місце займають системи типу $A^I_2S - B^{IV}S_2 - C^V_2S_3$, де $A^I - Cu, Ag$; $B^{IV} - Ge, Sn$; $C^V - As, Sb$. Ізоформульні сполуки $Cu(Ag)_8GeS_6$, Ag_8SnS_6 та $Cu(Ag)_2Ge(Sn)S_3$, що утворюються в цих системах, є перспективними матеріалами для практичного використання в якості напівпровідників, нелінійних оптичних матеріалів, функціональних матеріалів електронної техніки та фотоелектричних елементів. Особливий інтерес також викликають матеріали з іонно-електронною провідністю на основі суперіонних провідників $Cu(Ag)_7PS_6$ та зі структурою аргіродиту $Cu(Ag)_8Ge(Sn)S_6$. Такі матеріали знайшли використання у твердотільній іоніці, оскільки, мають значну катіонну провідність у твердому стані, а також володіють цінними фізико-хімічними і електро-фізичними властивостями. Утворення нових сполук та твердих розчинів на основі купрумо- та аргентумовмісних халькогенідів розширить коло цінних перспективних напівпровідникових матеріалів з нелінійно-оптичними, фотоелектричними, термоелектричними властивостями для техніки.

В останні роки активно досліджуються системи в метастабільному стані. Халькогенідні стекла завдяки широким областям прозорості, цінним оптичним властивостям, хімічній стійкості застосовують в ІЧ-оптиці, оптоелектроніці, телекомунікаційних пристроях, лазерній техніці, як середовища голографії, оптичного запису інформації тощо.

Тому в науковому аспекті, а в подальшому і в прикладному, цікавим є вивчення закономірностей взаємодії компонентів, визначення областей склоутворення у досліджуваних системах з метою встановлення існування нових тетраарних сполук, твердих розчинів та склоподібних сплавів. Такі дослідження

можуть стати надійною науковою основою одержання матеріалів із заданими властивостями і прогнозувати області їх практичного застосування.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Дисертація узгоджується з планами науково-дослідних робіт кафедри хімії та технологій Волинського національного університету імені Лесі Українки, зокрема до планів держбюджетної теми: «Ефективні матеріали для напівпровідникової техніки на основі халькогенідів та галогенідів металів» (№ ДР 0122U000942, 2022–2023 рр.). В межах вказаної теми здобувач проводила експериментальні дослідження.

Мета і завдання дослідження. Мета дисертаційної роботи – вивчити характер фізико-хімічної взаємодії, визначити області склоутворення у квазіпотрійних системах $A_2^I S - B^{IV} S_2 - C_2^V S_3 (P_2 S_5)$, де $A^I - Cu, Ag$; $B^{IV} - Ge, Sn$; $C^V - As, Sb$; дослідити кристалічну структуру проміжних фаз та властивості стекел. Для досягнення поставленої мети вирішувалися такі завдання:

- побудова ізотермічних перерізів квазіпотрійних систем;
- експериментальне дослідження окремих політермічних перерізів, побудова проєкцій поверхонь ліквідусу;
- визначення меж існування твердих розчинів на основі тернарних халькогенідів та дослідити кристалічну структуру проміжних фаз;
- встановлення меж областей склоутворення у квазіпотрійних системах;
- дослідження фізико-хімічних властивостей стекел;
- подача рекомендацій стосовно можливих областей застосування найбільш перспективних матеріалів.

Об'єкт і предмет дослідження. Об'єктом дослідження є квазіпотрійні системи $A_2^I S - B^{IV} S_2 - C_2^V S_3 (P_2 S_5)$, де $A^I - Cu, Ag$; $B^{IV} - Ge, Sn$; $C^V - As, Sb$. Предметом дослідження є фазові рівноваги, області склоутворення, властивості стекел, кристалічні структури тетрарних фаз.

Методологія й методи дослідження. Рентгенофазовий та рентгеноструктурний аналізи для встановлення фазового складу зразків досліджуваних систем та кристалічної структури проміжних фаз; диференційно-термічний аналіз для підтвердження фазових рівноваг та дослідження термічних

властивостей стекол; мікроструктурний аналіз; спектральні методи для визначення морфології сплавів, їх якісного та кількісного складу; фізичні методи дослідження для вимірювання оптичних і люмінесцентних властивостей.

Вихідні матеріали. Інформаційну основу дисертації склали зібрані, узагальнені та інтерпретовані автором матеріали, що характеризують сучасний стан дослідження бінарних $\text{Cu}(\text{Ag}) - \text{S}$, $\text{Ge}(\text{Sn}) - \text{S}$, $\text{As}(\text{Sb}, \text{P}) - \text{S}$, квазібінарних $\text{Cu}(\text{Ag})_2\text{S} - \text{Ge}(\text{Sn})\text{S}_2$, $\text{Cu}(\text{Ag})_2\text{S} - \text{As}(\text{Sb})_2\text{S}_3$, $\text{Cu}(\text{Ag})_2\text{S} - \text{P}_2\text{S}_5$, $\text{Ge}(\text{Sn})\text{S}_2 - \text{As}(\text{Sb})_2\text{S}_3$, $\text{GeS}_2 - \text{P}_2\text{S}_5$ і потрійної $\text{Sn} - \text{P} - \text{S}$ систем в періодичних вітчизняних й іноземних виданнях, ресурси мережі Internet, інструкції з експлуатації дифрактометра ДРОН 4-13 та дериватографа системи Паулік-Паулік-Ердеї.

Наукова новизна одержаних результатів полягає в тому, що в дисертації вперше:

– досліджено взаємодію компонентів у квазіпотрійних системах $\text{A}^{\text{I}}_2\text{S} - \text{B}^{\text{IV}}\text{S}_2 - \text{P}_2\text{S}_5$, $\text{A}^{\text{I}}_2\text{S} - \text{C}^{\text{V}}_2\text{S}_3 - \text{B}^{\text{IV}}\text{S}_2$, де $\text{A}^{\text{I}} - \text{Cu}, \text{Ag}$; $\text{C}^{\text{V}} - \text{As}, \text{Sb}$; $\text{B}^{\text{IV}} - \text{Ge}, \text{Sn}$ при 500 К і побудовано відповідні ізотермічні перерізи діаграм стану (12 систем);

– побудовано 22 політермічних перерізи в системах $\text{Cu}_2\text{S} - \text{Ge}(\text{Sn})\text{S}_2 - \text{P}_2\text{S}_5$, $\text{Cu}_2\text{S} - \text{As}_2\text{S}_3 - \text{SnS}_2$, $\text{Cu}_2\text{S} - \text{Sb}_2\text{S}_3 - \text{Ge}(\text{Sn})\text{S}_2$, $\text{Ag}_2\text{S} - \text{Ge}(\text{Sn})\text{S}_2 - \text{P}_2\text{S}_5$, $\text{Ag}_2\text{S} - \text{Sb}_2\text{S}_3 - \text{Ge}(\text{Sn})\text{S}_2$;

– встановлено існування 7 нових сполук: $\text{Cu}_6\text{As}_4\text{GeS}_{11}$, $\text{Cu}_6\text{As}_4\text{SnS}_{11}$, $\sim\text{SnP}_4\text{S}_{12}$, $\sim\text{SnP}_2\text{S}_7$, $\text{Ag}_{11}\text{As}_3\text{SnS}_{12}$, $\text{Ag}_{11}\text{Sb}_3\text{GeS}_{12}$, $\text{Ag}_{11}\text{Sb}_3\text{SnS}_{12}$;

– у всіх досліджуваних квазіпотрійних системах встановлено існування обмежених твердих розчинів;

– визначено області склоутворення при загартуванні від 1173 К у квазіпотрійних системах $\text{A}^{\text{I}}_2\text{S} - \text{B}^{\text{IV}}\text{S}_2 - \text{P}_2\text{S}_5$, $\text{A}^{\text{I}}_2\text{S} - \text{C}^{\text{V}}_2\text{S}_3 - \text{B}^{\text{IV}}\text{S}_2$, де $\text{A}^{\text{I}} - \text{Cu}, \text{Ag}$; $\text{C}^{\text{V}} - \text{As}, \text{Sb}$; $\text{B}^{\text{IV}} - \text{Ge}, \text{Sn}$ (12 систем), визначено характеристичні температури одержаних стекол (2 системи);

– досліджено оптичні властивості стекол систем $\text{Ag}_2\text{S} - \text{GeS}_2 - \text{P}_2\text{S}_5$, $\text{Ag}_2\text{S} - \text{As}(\text{Sb})_2\text{S}_3 - \text{GeS}_2$ та фотолюмінесцентні властивості склоразків окремих складів із заміщенням тривалентного елемента на РЗМ (Er, Nd).

Практичне значення отриманих результатів. Отримані результати досліджень про фазові рівноваги у квазіпотрійних системах можуть бути використані для оптимізації технологічних умов при вирощуванні монокристалів тернарних та тетрарних фаз, твердих розчинів на їх основі. Відомості про діаграми фазових рівноваг досліджених окремих перерізів і складних потрійних систем, області існування твердих розчинів, їх структуру розширюють знання про взаємодію елементів у багатокомпонентних системах та становлять основу для пошуку нових перспективних матеріалів. Виявлені області існування стекел, їх фізико-хімічні та оптичні властивості можуть становити інтерес для практичних застосувань у приладах для ІЧ-оптики. Халькогенідні стекла, леговані рідкісноземельними іонами металів, перспективні для застосування як оптичні сенсори, активні середовища у лазерній техніці, телекомунікаціях та для біохімічних досліджень.

Особистий внесок здобувача. Формулювання та обґрунтування мети та завдань досліджень проведено разом з д.х.н., проф. Олексюком І. Д. та к.х.н., проф. Піскач Л. В. Аналіз літературних даних, виконання експериментальної частини та обробка одержаних результатів проведені мною самостійно у Волинському національному університеті імені Лесі Українки, згідно з вказівками наукового керівника к.х.н., проф. Піскач Л. В. та консультаціями д.х.н., проф. Олексюка І. Д., к.х.н. Петрусь І. І., окрім зазначених далі випадків. Спільно із зав. лаб. Б. А. Татариним отримано масиви рентгенівських дифракційних даних (науково-навчальна лабораторія рентгеноструктурного аналізу ВНУ імені Лесі Українки). Уточнення меж твердих розчинів та виявлення складів нових тетрарних сполук проведено спільно із к.х.н., проф. Л. В. Піскач та к.х.н., ст.лаб. О. В. Смітюхом. Електронно-мікроскопічні дослідження проведено за сприяння к.х.н. Кордана В. М. («Лабораторія матеріалознавства інтерметалічних сполук», Львівський національний університет імені Івана Франка). Поміри фізичних властивостей склозразків проведено за сприяння д.ф.-м.н., доц. Галяна В. В. (кафедра експериментальної фізики, інформаційних та освітніх технологій, Волинський національний університет імені Лесі Українки) та к.ф.-м.н., доц. Замуруєвої О. В. (кафедра теоретичної та комп'ютерної фізики імені А. В. Свідзинського, Волинський

національний університет імені Лесі Українки). Обговорення результатів досліджень та формулювання висновків дисертаційної роботи проведені разом з науковим керівником проф. Піскач Л. В. та проф. Гулаєм Л. Д.

Апробація матеріалів дисертації. Основні положення дисертаційної роботи апробовано на науково-практичних конференціях: XIII Міжнародній науково-практичній інтернет-конференції «Проблеми та перспективи розвитку української науки» (Вінниця, 2017); X Всеукраїнській науковій конференції студентів та аспірантів «Хімічні Каразінські читання – 2018» (Харків, 2018); XIX Міжнародній конференції студентів та аспірантів «Сучасні проблеми хімії» (Київ, 2018); III Міжнародній науково-практичній конференції «Інноваційний розвиток науки нового тисячоліття» (Чернівці, 2018); IV Міжнародній науково-практичній конференції «Теорія і практика сучасної науки» (Одеса, 2018); XVII науковій конференції, присвяченій 150 річчю від дня створення періодичної системи хімічних елементів «Львівські хімічні читання – 2019» (Львів, 2019); Міжнародній науково-практичній конференції «Актуальні проблеми розвитку природничих та гуманітарних наук» (Луцьк, 2019); X Міжнародній науковій конференції «Релаксаційні, нелінійні, акустооптичні процеси і матеріали» (Луцьк, 2020); VII Всеукраїнській науково-практичній конференції здобувачів вищої освіти та молодих вчених «Фізика і хімія твердого тіла. Стан, досягнення і перспективи» (Луцьк, 2022); IV міжнародній науково-практичній конференції «Education and science of today: intersectoral issues and development of sciences» (Кембридж, 2022); XIV Всеукраїнській науковій конференції студентів та аспірантів «Хімічні Каразінські читання – 2023» (Харків, 2023).

Публікації. За темою дисертації опубліковано 19 робіт, поміж них: 6 статей у спеціалізованих наукових виданнях, рекомендованих МОН для публікування результатів дисертацій, 1 стаття в науковому виданні, що включене у міжнародну базу Scopus, 1 стаття в іноземному науковому виданні, а також 11 матеріалів доповідей на всеукраїнських та міжнародних наукових конференціях.

Структура та обсяг дисертації. Дисертація складається зі вступу, чотирьох розділів, висновків до розділів, списку використаних джерел та додатків. Загальний

обсяг дисертації становить 268 с., з них основного тексту – 183 с. Робота включає 18 таблиць, 167 рисунків та 6 груп додатків. Список використаних джерел нараховує 263 найменувань.

РОЗДІЛ 1. ЛІТЕРАТУРНИЙ ОГЛЯД

У розділі здійснено літературний огляд фазових діаграм та склоутворення бінарних, квазіподвійних та квазіпотрійних систем. Для сполук, що утворюються в системах, наведено дані про механізм їх утворення, кристалічну структуру та властивості. В роботі досліджується взаємодія між сульфідами Купруму (+1), Аргентуму (+1) і Германію (+4), Стануму (+4) та Фосфору (+5 – найбільш стійкий), Арсену (+3), Стибію (+3). Розглянуто можливі області їх застосування, обґрунтовано необхідність в подальшому дослідженні.

1.1. Фазові діаграми та властивості сполук бінарних систем

Особливий інтерес викликають фази, які мають шарувату структуру, оскільки, володіють специфічними фізико-хімічними властивостями. Частина таких сполук утворюється в бінарних системах $\{\text{Cu, Ag}\} - \text{S}$, $\{\text{Ge, Sn}\} - \text{S}$, $\{\text{P, As, Sb}\} - \text{S}$ і є вихідними компонентами досліджуваних квазіпотрійних систем.

Купрум (I) халькогеніди – перспективні термоелектричні та суперіонні матеріали. Наявність вакансій в підгратці купруму призводить до появи акцепторних рівнів, що зумовлює р-тип провідності в сполуках $\text{Cu}_{2-x}\text{B}^{\text{IV}}$ [1]. Купрум (I) сульфід Cu_2S використовують в конденсаторах великої ємності, в перспективних пристроях пам'яті – мемрісторах, завдяки тому, що β -фаза володіє суперіонною електропровідністю [2]. В цій роботі автори дослідили властивості тонких плівок Cu_2S (р-тип провідності, $E_g = 1,2$ eV), які можна використовувати для виготовлення гнучких сонячних елементів.

Аргентум (I) халькогеніди можуть бути використані в пристроях перетворення теплової та сонячної енергії в електричну [3, 4]. Також деякі сполуки виявляють змішану провідність і можуть бути рекомендовані для розробки на їх основі електродних матеріалів, функціональних датчиків, іоністорів, електрохімічних сенсорів та ін. [5-7]. Окрім того, напівпровідник Ag_2S має вузьку заборонену зону та високу хімічну стабільність, що дає можливість застосовувати його в

фотогальванічних елементах, ІЧ-детекторах [8]. Стибій (III) сульфід Sb_2S_3 викликає інтерес з точки зору використання його в оптичному приладобудуванні, термоелектричних пристроях охолодження та фотогальванічних осередках для видимої та ближньої інфрачервоної області спектру. Оскільки має високі значення показника заломлення ($n_\lambda = 3,0$) та коефіцієнта поглинання ($\alpha > 10^3 \text{ см}^{-1}$); високу прозорість; оптимальну ширину забороненої зони 1,78-2,5 eВ [9-11]. Фосфор (V) сульфід може виступати як склоутворювач і є вихідною речовиною для отримання ряду тіофосфатних сполук [12]. Арсен (III) сульфід As_2S_3 завдяки електричним, оптичним і термічним властивостям застосовується в лазерних технологіях, системах копіювання, сучасних пристроях зберігання та передачі даних, фоторезистивних та голографічних елементах, оптичних фільтрах та сенсорах, нелінійних елементах [13]. Тому велику кількість наукових робіт присвячено вивченню фазових рівноваг у системах, в яких утворюються вищеописані бінарні халькогеніди.

1.1.1. Системи {Cu, Ag} – S

Фазові рівноваги у системах Cu – S (рис. 1.1, а) і Ag – S (рис. 1.1, б) представлені в роботах [14-16]; по характеру взаємодії вони подібні. Сполуки Cu_2S і Ag_2S , які утворюються у бінарних системах, володіють конгруентним характером плавлення при 1403 К і 1115 К відповідно.

Бінарна фаза Cu_2S має три поліморфні модифікації: орторомбічна (α - Cu_2S стійка до температури 376,5 К), гексагональна (β - Cu_2S стійка в інтервалі температур 376,5-708 К) і кубічна (γ - Cu_2S , яка існує в температурному інтервалі 708-1403 К) [17]. В Cu_2S відбувається зміна механізму провідності при переході від однієї модифікації до іншої. Так, α - та γ - Cu_2S поведуть себе як напівпровідники р-типу, в яких провідність зростає з температурою. У β - Cu_2S частково проявляється іонна провідність. При переході до γ - Cu_2S іонний тип провідності зникає. Ширина забороненої зони Cu_2S , визначена за даними температурної залежності

електропровідності, складає 1,7-2,0 еВ, а визначена оптичним методом – 1,0-1,2 еВ при 300 К та 1,26 еВ при 80 К [18].

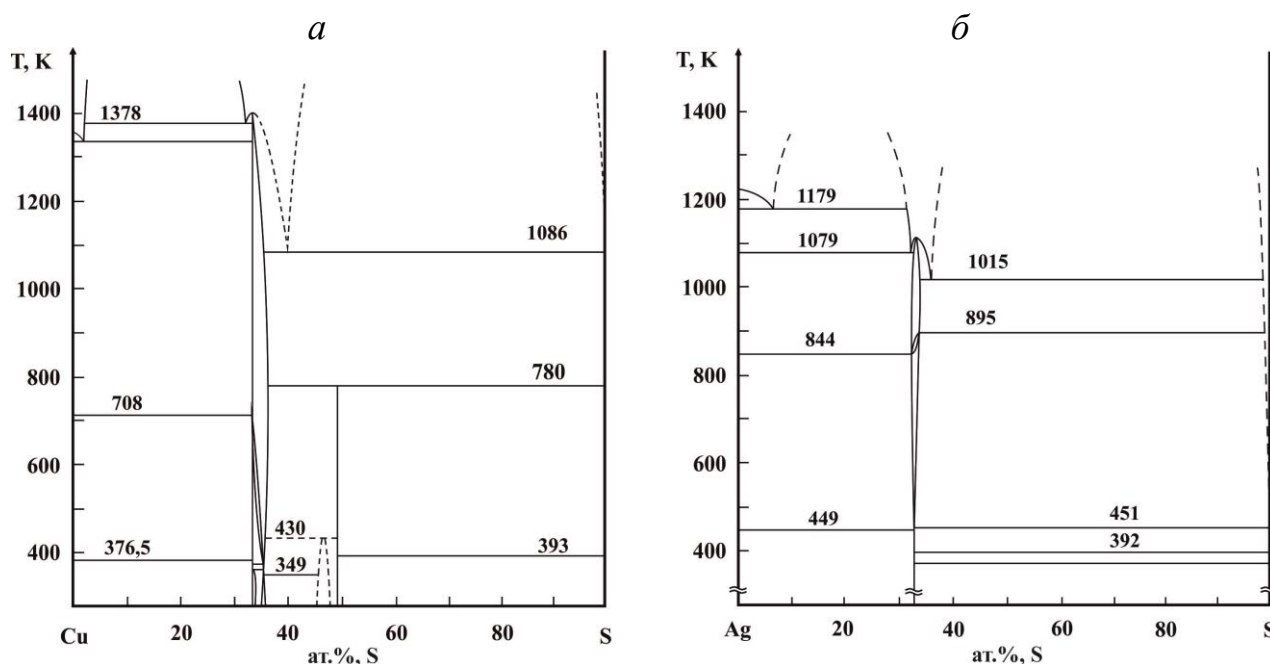


Рис. 1.1. Діаграми стану систем: Cu – S (а) [14], Ag – S (б) [15]

Ag_2S має дві поліморфні форми $\alpha\text{-Ag}_2\text{S}$ та $\beta\text{-Ag}_2\text{S}$ [19, 20], фазовий перехід протікає при 450 К. Низькотемпературна модифікація $\alpha\text{-Ag}_2\text{S}$ (аксентит) є напівпровідником з шириною забороненої зони 0,9 - 1,05 еВ [19]. $\beta\text{-Ag}_2\text{S}$ (аргентит) – суперйонний напівпровідник, існує в інтервалі температур 450-859 К [15, 20, 21]. Ag_2S є фазою змінного складу при підвищених температурах. Кристалографічні характеристики всіх модифікацій Cu_2S та Ag_2S наведені в табл. 1.1. [14, 27-30].

1.1.2. Системи {Ge, Sn} – S

Діаграми фазових рівноваг систем Ge – S [22] та Sn – S [23] наведені на рис. 1.2 (а) та рис. 1.2 (б). Система Ge – S характеризується двома проміжними фазами з конгруентним характером плавлення: GeS (938 К) та GeS_2 (1113 К) [22]. В системі Sn – S, згідно [23], виявлено чотири сполуки: SnS, SnS_2

(плавиться конгруентно за температури 1143 К), Sn_3S_4 та Sn_2S_3 . Сполука SnS_2 кристалізується в структурному типі CdI_2 . Основні кристалографічні характеристики GeS_2 та SnS_2 наведені в табл. 1.1 [31-34].

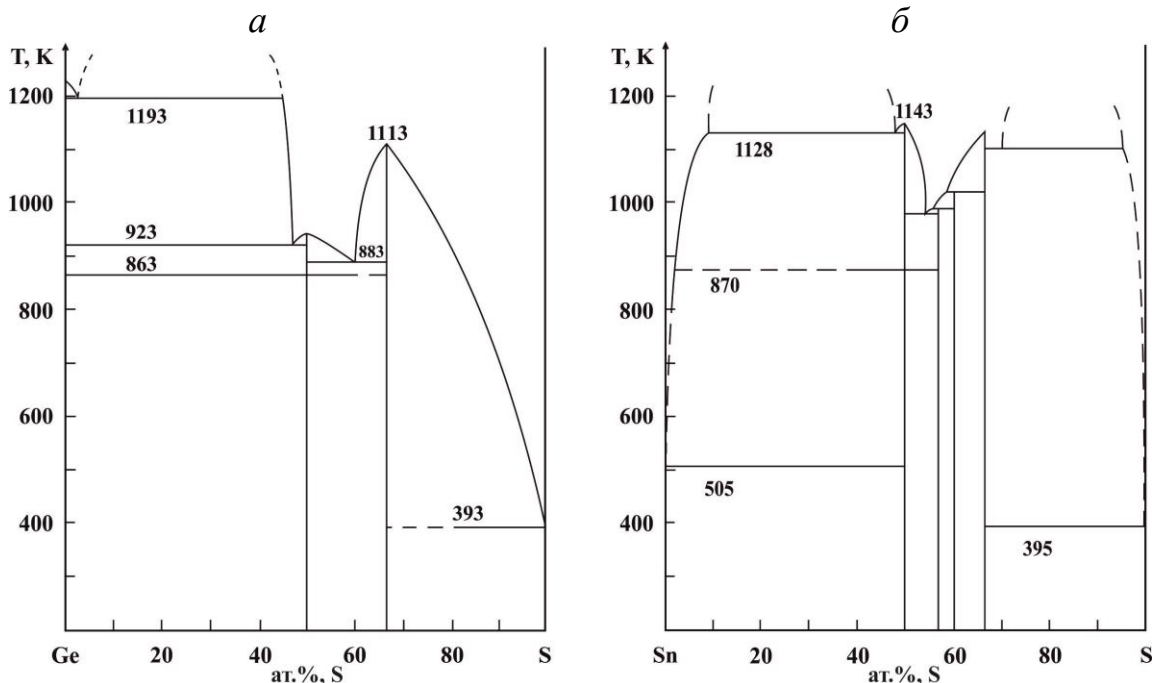


Рис. 1.2. Діаграми стану систем: Ge – S (а) [22], Sn – S (б) [23]

1.1.3. Системи {P, As, Sb} – S

Діаграми стану систем $\text{C}^{\text{V}} - \text{X}$ наведено на рис. 1.3 [14, 17, 24] (для As – S в інтервалі 0-50 ат. % As).

Згідно [25, 26] в системі P – S існує шість сполук: P_4S_2 , P_4S_3 , P_4S_7 , P_4S_{10} , P_4S_5 , P_4S_6 . Сполука P_4S_6 утворюється перитектично при 505 К. Фосфор (V) сульфід утворюється конгруентно, температури плавлення незначно відрізняються, згідно різних джерел при 553 К [25], при 563 К [26] або при 558 К [17].

У системі As – S [24] утворюється три сполуки As_2S_5 , As_2S_3 (аурипігмент), As_2S_2 (реальгар). Арсен (III) сульфід конгруентно плавиться при 583 К.

Система Sb – S [14, 17] характеризується утворенням однієї сполуки складу Sb_2S_3 , яка плавиться конгруентно при 823 К. Параметри кристалографії для сполук P_2S_5 , As_2S_3 та Sb_2S_3 наведені у табл. 1.1. [12, 35, 36].

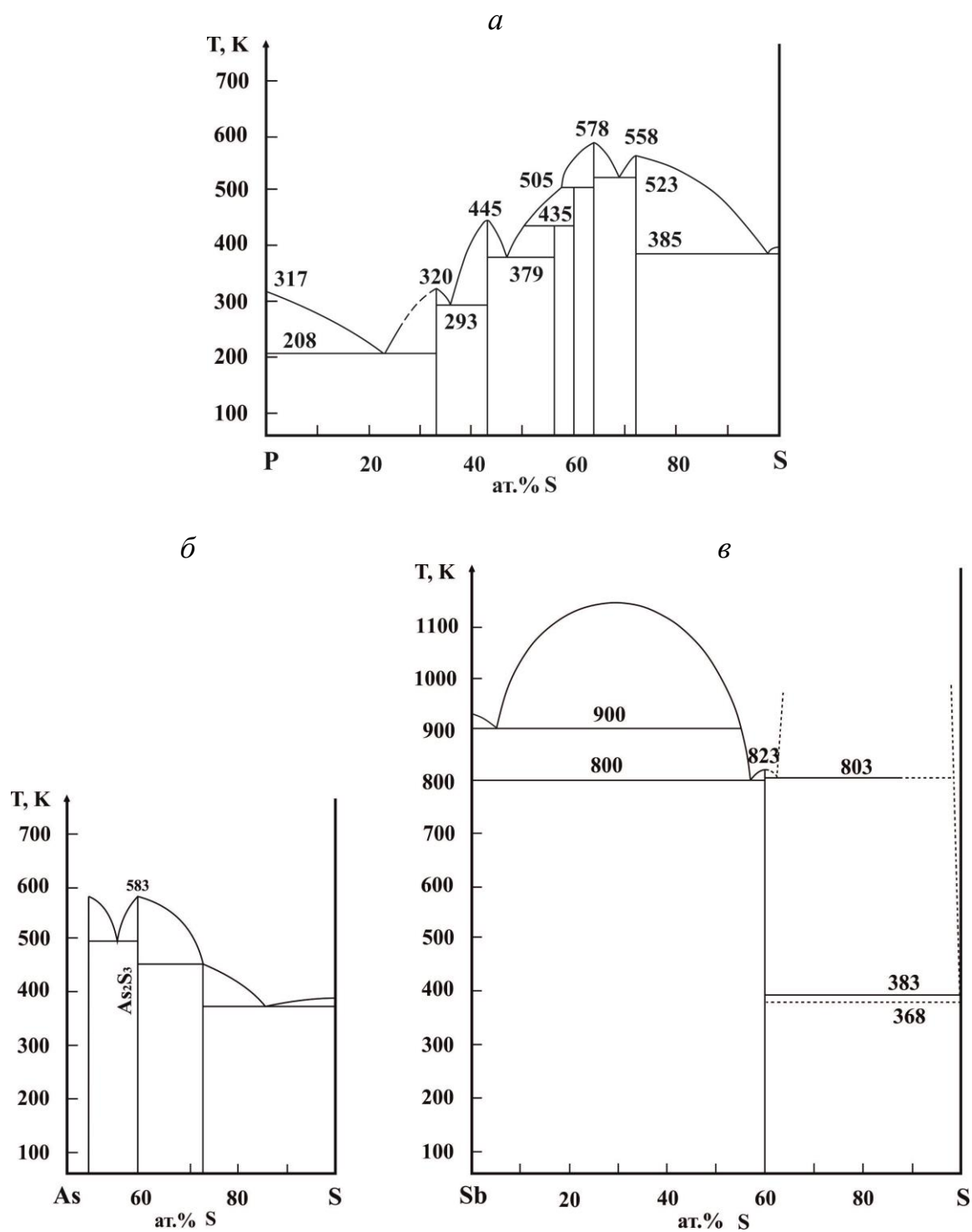


Рис. 1.3. Діаграми стану систем: P – S (*a*) [17], As – S (*б*) [24], Sb – S (*в*) [14]

Таблиця 1.1.

Кристалографічні характеристики бінарних сполук

| | | | | | | | |
|-------------------------|---------------------|---|-------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|---------------------------|--------|
| Система Cu – S | Сполука | | α -Cu ₂ S | β -Cu ₂ S | γ -Cu ₂ S | | |
| | ПГ | | $P2_1/c$ | $P6_3/mmc$ | $Fm-3m$ | | |
| | Сингонія | | <i>моноклінна</i> | <i>гексагональна</i> | <i>кубічна</i> | | |
| | СП | | mP144 | hP16 | cF44 | | |
| | Параметри гратки | Лінійні, нм | <i>a</i> | 1,5246 | 0,349 | 0,5582 | |
| | | | <i>b</i> | 1,1884 | ... | ... | |
| | | | <i>c</i> | 1,3494 | 0,668 | ... | |
| Кутові | | $\beta=116,35^\circ$ | ... | ... | | | |
| Література | | [27] | [14] | | | | |
| Система Ag – S | Сполука | | α -Ag ₂ S | β -Ag ₂ S | γ -Ag ₂ S | | |
| | ПГ | | $P2_1$ | $Im-3m$ | $Fm-3m$ | | |
| | Сингонія | | <i>моноклінна</i> | <i>кубічна</i> | <i>кубічна</i> | | |
| | СП | | mP6 | cI6 | cF44 | | |
| | Параметри гратки | Лінійні, нм | <i>a</i> | 0,420 | 0,48914 | 0,634 | |
| | | | <i>b</i> | 0,686 | ... | ... | |
| | | | <i>c</i> | 0,970 | ... | ... | |
| Кутові | | $\beta=125,26^\circ$ | ... | ... | | | |
| Література | | [28] | [29] | [30] | | | |
| Системи {Ge, Sn} – S | Сполука | | VTM-GeS ₂ | HTM-GeS ₂ | α -SnS ₂ | β -SnS ₂ | |
| | ПГ | | $P2_1/c$ | Pc | $P-3m1$ | $P6_3/mc$ | |
| | Сингонія | | <i>моноклінна</i> | | <i>тригональна</i> | <i>гексагональна</i> | |
| | СП | | mP36 | mP36 | hP3 | hP6 | |
| | Параметри гратки | Лінійні, нм | <i>a</i> | 0,6720 | 0,6875 | 0,36163 | 0,3645 |
| | | | <i>b</i> | 1,6101 | 2,255 | ... | ... |
| | | | <i>c</i> | 1,1436 | 0,6809 | 0,5682 | 1,1802 |
| Кутові | | $\beta=90,88^\circ$ | $\beta=120,45^\circ$ | ... | ... | | |
| Література | | [31] | [32] | [33] | [34] | | |
| Системи {P, As, Sb} – S | Сполука | | P ₂ S ₅ | Sb ₂ S ₃ | As ₂ S ₃ | | |
| | ПГ | | $P-1$ | $Pnma$ | $P2_1/n$ | | |
| | Сингонія | | <i>триклінна</i> | <i>орторомбічна</i> | <i>моноклінна</i> | | |
| | СП | | aP28 | oP20 | mP20 | | |
| | Параметри гратки | Лінійні, нм | <i>a</i> | 0,90072 | 1,1311 | 1,1475 | |
| | | | <i>b</i> | 0,92080 | 0,3836 | 0,9577 | |
| | | | <i>c</i> | 0,9195 | 1,1229 | 0,4256 | |
| Кутові | | $\alpha=92,5^\circ$; $\beta=100,72^\circ$; $\gamma=109,842^\circ$ | ... | $\beta=90,68^\circ$ | | | |
| Література | | [12] | [35] | [36] | | | |

1.2. Фазові діаграми та властивості сполук квазібінарних систем

1.2.1. Системи $A^I_2S - B^{IV}S_2$, де $A^I - Cu, Ag$; $B^{IV} - Ge, Sn$

Особливістю систем $A^I - B^{IV} - S$ ($A^I - Cu, Ag$; $B^{IV} - Ge, Sn$) є утворення ізоформульних потрійних сполук $A^I_8B^{IV}S_6$ та $A^I_2B^{IV}S_3$. Ці сполуки привернули увагу завдяки своїм оптичним та електричним властивостям з урахуванням можливості їх використання в якості напівпровідників, нелінійних оптичних матеріалів, функціональних матеріалів електронної техніки та фотоелектричних елементів [7, 37-43].

Ag_8SnS_6 використовують як новий представник фотокаталітичних матеріалів [44]. В роботі [45] пропонується використання нанокристалів Ag_8SnS_6 як ефективних ІЧ-поглиначів сонячного випромінювання. Встановлено, що значення ширини забороненої зони в межах від 1,24 до 1,41 еВ, яка є близькою до оптимальної для сонячних елементів ($E_g = 1,4$ еВ); також високий коефіцієнт поглинання $\alpha \sim 10^4$ см⁻¹ у видимому діапазоні.

Потрійна сполука Cu_2SnS_3 – алмазоподібний напівпровідник р-типу провідності з шириною забороненої зони 1,0-1,5 еВ, має високий коефіцієнт поглинання світла (105 см⁻¹) і є перспективним матеріалом для практичного використання в оптоакустиці, в нелінійних оптичних приладах і фотоелектричних елементах [39, 46-50].

Складні халькогеніди Купруму (I) володіють цінними термо- та фотоелектричними властивостями, завдяки яким знайшли застосування як екологічно чисті термоелектричні матеріали [51]. Крім того, мають іонно-електронну провідність, що дає можливість використання їх в якості фотоелектродних матеріалів, електрохімічних перетворювачів сонячної енергії, іонізаторів тощо [38, 52].

1.2.1.1. Системи $\{Cu_2S, Ag_2S\} - GeS_2$

Діаграми стану систем $\{Cu_2S, Ag_2S\} - GeS_2$ представлені на рис. 1.4 [53, 54].

Квазібінарний переріз $Cu_2S - GeS_2$ досліджували ряд авторів [55-59]. Проте, існують протиріччя в отриманих результатах. В усіх роботах підтверджується існування двох сполук Cu_8GeS_6 (аналог мінералу купродіту) та Cu_2GeS_3 , однак спосіб їх утворення різний. Згідно [59] Cu_8GeS_6 плавиться конгруентно при 1264 К, інші автори вказують на інконгруентний характер плавлення при 1253 [58] чи при 1243 К (фазовий перехід при 328 К) [55]. Сполука Cu_2GeS_3 володіє інконгруентним при 1213 К [58] або конгруентним при 1248 К [55] характером плавлення. Останні дослідження фазових рівноваг [53] (рис. 1.4, *a*) підтверджують наявність сполук Cu_8GeS_6 (плавиться інконгруентно при 1253 К) та Cu_2GeS_3 (плавиться конгруентно при 1215 К), а існування сполук Cu_4GeS_4 і $Cu_2Ge_2S_5$, зазначені в [56, 60] – заперечують.

Система $Ag_2S - GeS_2$ досліджувалась неодноразово [61-65]. Результати робіт є однозначні щодо утворення тернарної сполуки Ag_8GeS_6 з постійним складом.

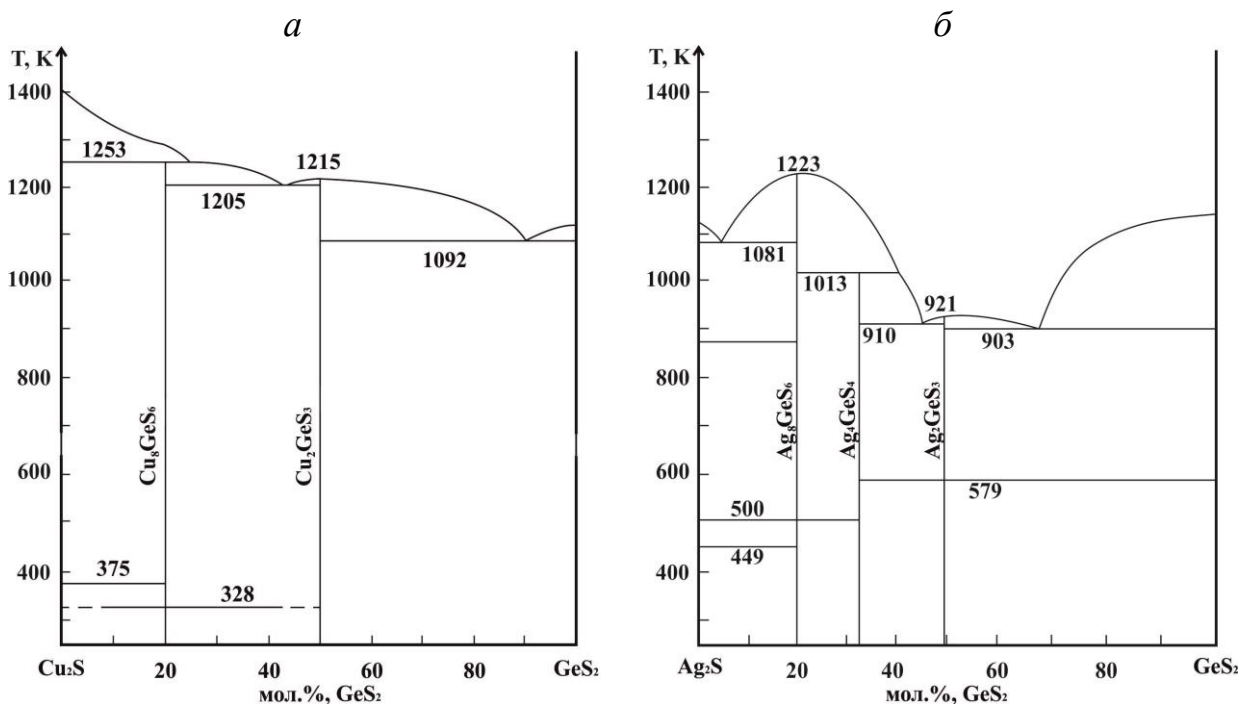


Рис.1.4. Діаграми стану систем: $Cu_2S - GeS_2$ (*a*) [53], $Ag_2S - GeS_2$ (*b*) [54]

Встановлено, що сполука Ag_8GeS_6 володіє конгруентним характером плавлення в межах 1213-1228 К та має поліморфне перетворення при 473-493 К [61-65]. Згідно [63, 64], сполука Ag_2GeS_3 утворюється за твердофазним процесом при 593 К. Відомо [66], що вона кристалізується в ромбічній структурі. Зважаючи на деякі суперечності між опублікованими даними, автори роботи [54] здійснили їх ретельний аналіз та побудували рівноважну фазову діаграму системи (рис. 1.4, б). Встановлено, що в системі утворюється три сполуки: Ag_2GeS_3 і Ag_8GeS_6 конгруентно при 921 К і 1223 К відповідно; Ag_4GeS_4 – інконгруентно за перитектичною реакцією $L + \alpha\text{-Ag}_8\text{GeS}_6 \leftrightarrow \text{Ag}_4\text{GeS}_4$ при 1013 К. Ag_2GeS_3 має поліморфне перетворення при 579 К. Авторами [67] встановлено існування сполуки $\text{Ag}_{10}\text{Ge}_3\text{S}_{11}$, що є аналогічною за складом до $\text{Ag}_{10}\text{Si}_3\text{S}_{11}$. Згідно даних [66] сполука $\text{Ag}_{10}\text{Ge}_3\text{S}_{11}$ є інконгруентною й утворюється відповідно до перитектичної реакції $L + \alpha\text{-Ag}_8\text{GeS}_6 \leftrightarrow \text{Ag}_{10}\text{Ge}_3\text{S}_{11}$, яка проходить при 1013 К.

Склади та кристалографічні характеристики усіх відомих сполук систем $\{\text{Cu}_2\text{S}, \text{Ag}_2\text{S}\} - \text{GeS}_2$ подані в табл. 1.2. [52, 54, 61, 68-71].

Таблиця 1.2.

Кристалографічні характеристики тернарних сполук

| | | | | | | |
|---------------------|----------------|---|--------------------------------|--------------------------------|---------------------------|--|
| Сполука | | | НТМ- Cu_8GeS_6 | ВТМ- Cu_8GeS_6 | Cu_2GeS_3 | Cu_4GeS_4 |
| ПГ | | | $Pmn2_1$ | $F-43m$ | Cc | $P2_1/c$ |
| Сингонія | | | орторомб. | кубічна | моноклінна | моноклінна |
| СП | | | oP42 | ... | mC24 | ... |
| Параметри ґратки | Лінійні, нм | a | 0,9907 | 0,99567 | 0,6449 | 0,9790(2) |
| | | b | 0,9907 | ... | 1,1319 | 1,3205(2) |
| | | c | 0,9870 | ... | 0,6428 | 0,9942(3) |
| Кутові | | | ... | ... | $\beta=108,22^\circ$ | $\beta=100,90^\circ$ |
| Література | | | [52] | [68] | [69] | [56] |
| | | | | | | |
| Сполука | | | НТМ- Ag_8GeS_6 | ВТМ- Ag_8GeS_6 | Ag_2GeS_3 | $\text{Ag}_{10}\text{Ge}_3\text{S}_{11}$ |
| ПГ | | | $Pna2_1$ | $F-43m$ | $Cmc2_1$ | Cc |
| Сингонія | | | орторомбічна | кубічна | ромбічна | моноклінна |
| СП | | | oP60 | cF60 | oC24 | mS220 |
| Параметри ґратки | Лінійні, нм | a | 1,5149 | 1,070 | 1,1790 | 2,6244 |
| | | b | 0,7476 | ... | 0,7064 | 0,6502 |
| | | c | 1,0589 | ... | 0,6338 | 2,5083 |
| Кутові | | | ... | ... | ... | $\beta=109,91^\circ$ |
| Література | | | [70] | [61] | [54] | [71] |

1.2.1.2. Системи {Cu₂S, Ag₂S} – SnS₂

Діаграми стану систем Cu₂S – SnS₂ та Ag₂S – SnS₂ представлені на рис. 1.5.

Фазові рівноваги в системі Cu₂S – SnS₂ досліджувались неодноразово [48, 49, 55, 58, 72-75]. У системі існує проміжна сполука Cu₂SnS₃ (природний аналог – мінерал мохіт) з конгруентним характером плавлення при 1127 К [72-74] чи 1173 К [55]. За даними [55], крім вищеназваної, виявлено ще дві фази складу Cu₈SnS₆ і Cu₂Sn₄S₉, які утворюються за перитектоїдними реакціями Cu₂S + Cu₂SnS₃ ↔ Cu₈SnS₆ (1083 К) та Cu₄Sn₃S₈ + SnS₂ ↔ Cu₂Sn₄S₉ (938 К). В обмеженому температурному інтервалі 658-1063 К виявлено проміжну сполуку Cu₄Sn₃S₈, яка розпадається за реакцією Cu₄SnS₄ ↔ Cu₂SnS₃ + Cu₂S [58]. Зважаючи на деякі суперечності між опублікованими даними, автори роботи [75] провели детальне дослідження та побудували рівноважну фазову діаграму системи Cu₂S – SnS₂, яка зображена на рис. 1.5 (а). Згідно з отриманими даними, у системі Cu₂S – SnS₂ формуються три сполуки: Cu₂SnS₃, яка плавиться конгруентно при температурі 1123 К; Cu₄SnS₄, що утворюється за перитектоїдною реакцією Cu₂SnS₃ + α-Cu₂S ↔ Cu₄SnS₄ при 1083 К; Cu₂Sn₄S₉, що утворюється за процесом Cu₂SnS₃ + δ-SnS₂ ↔ Cu₂Sn₄S₉ при 943 К. Існування сполуки Cu₄Sn₃S₈ не підтверджено. Розчинність на основі компонентів системи не перевищує 5 мол. %. Поліморфні перетворення Cu₂S зумовлюють процеси α ↔ α' + Cu₄SnS₄ при 656 К та α' + Cu₄SnS₄ ↔ α'' при 381 К.

Фазові рівноваги в системі Ag₂S – SnS₂ описані у роботах [54, 61, 76-78]. В системі існує сполука складу Ag₈SnS₆ (аналог мінералу конфільдит), що плавиться конгруентно при 1112 К [61] чи 1125 К [79] і має поліморфне перетворення НТМ-Ag₈SnS₆ ↔ ВТМ-Ag₈SnS₆ при 445 К [61]. У роботі [54] досліджено фазові рівноваги в системі Ag₂S – SnS₂, результат представлено на рис. 1.5 (б). Підтверджено існування фази Ag₈SnS₆, яка утворюється із розплаву при 1121 К та зазнає поліморфного перетворення при 455 К. Встановлено існування ще двох сполук при співвідношенні компонентів 1:2, 1:1.

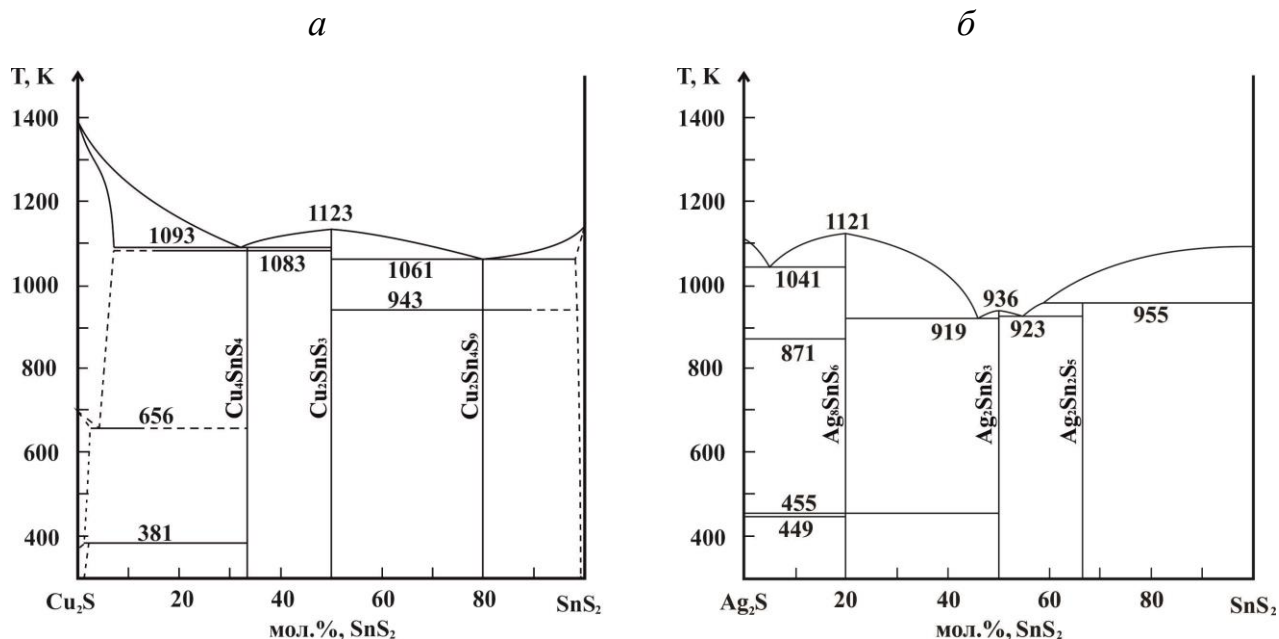


Рис. 1.5. Діаграми стану систем: $\text{Cu}_2\text{S} - \text{SnS}_2$ (а) [75], $\text{Ag}_2\text{S} - \text{SnS}_2$ (б) [54]

Тернарна сполука $\text{Ag}_2\text{Sn}_2\text{S}_5$ утворюється за перитектичним процесом $\text{L} + \text{SnS}_2 \leftrightarrow \text{Ag}_2\text{Sn}_2\text{S}_5$ при 955 К. Фаза Ag_2SnS_3 плавиться конгруентно при 936 К відповідно. Відомо також про існування сполуки $\text{Ag}_2\text{Sn}_2\text{S}_5$, склад якої був дещо уточнений у роботі [80], де було встановлено, що він описується формулою $\text{Ag}_{3.8}\text{Sn}_3\text{S}_8$. Поліморфізм Ag_8SnS_6 відображається горизонталлю при 455 К, поліморфізм Ag_2S – горизонталями при 871 К і 449 К.

Склади та кристалографічні характеристики усіх відомих сполук систем $\{\text{Cu}_2\text{S}, \text{Ag}_2\text{S}\} - \text{SnS}_2$ подані в табл. 1.3. [54, 61, 81-88].

Таблиця 1.3.

Кристалографічні характеристики тернарних сполук

| Сполука | | Cu_2SnS_3 | | | Cu_4SnS_4 | $\text{Cu}_4\text{Sn}_7\text{S}_{16}$ | |
|---------------------|----------------|---------------------------|------------------|--|---------------------------|---------------------------------------|--------|
| ПГ | | <i>Cc</i> | <i>I-42m</i> | <i>P1</i> | <i>Pnma</i> | <i>R-3m</i> | |
| Сингонія | | <i>моноклінна</i> | <i>тетрагон.</i> | <i>моноклінна</i> | <i>орторомб.</i> | <i>тригонел.</i> | |
| СП | | <i>mS24</i> | <i>tI6</i> | ... | <i>oP36</i> | <i>hR81</i> | |
| Параметри ґратки | Лінійні, нм | <i>a</i> | 0,6653 | 0,5413 | 0,6640 | 1,3558 | 0,7372 |
| | | <i>b</i> | 1,1537 | 0,5413 | 1,1510 | 0,7681 | ... |
| | | <i>c</i> | 0,6665 | 1,0824 | 1,9930 | 0,6412 | 3,6010 |
| Кутові | | $\beta = 109,39^\circ$ | ... | $\alpha = 90^\circ$ $\beta = 109,45^\circ$ $\gamma = 90^\circ$ | ... | ... | |
| Література | | [81] | [82] | [83] | [84] | [82] | |

| Продовження Табл. 1.3. | | | | | | | | |
|------------------------|----------------|--|--|----------------------------------|----------------------|----------------------|--|---------|
| Сполука | | НТМ- Ag ₈ SnS ₆ | ВТМ- Ag ₈ SnS ₆ | Ag ₂ SnS ₃ | | | Ag ₄ Sn ₃ S ₈ | |
| ПГ | | <i>Pna2₁</i> | <i>F-43m</i> | <i>Cc</i> | <i>B2/b</i> | <i>C2/c</i> | <i>P4₁32</i> | |
| Сингонія | | <i>орторомб.</i> | <i>кубічна</i> | <i>моноклінна</i> | | | <i>кубічна</i> | |
| СП | | oP60 | cF60 | ... | ... | ... | cP60 | |
| Параметри ґратки | Лінійні, нм | <i>a</i> | 1,5298 | 1,085 | 0,627 | 0,803 | 0,66323 | 1,08089 |
| | | <i>b</i> | 0,7548 | ... | 0,5796 | 1,0815 | 1,14626 | ... |
| | | <i>c</i> | 1,0699 | ... | 1,3179 | 0,5085 | 1,32381 | ... |
| | Кутові | ... | ... | $\beta=93,27^\circ$ | $\beta=108,27^\circ$ | $\beta=98,008^\circ$ | ... | |
| Література | | [85] | [61] | [54] | [86] | [87] | [88] | |

1.2.2. Системи A^IS – {P₂S₅, C^V₂S₃}, де A^I – Cu, Ag; C^V – As, Sb

Сполуки Cu(Ag)₇PS₆ належать до сімейства аргіродитів, які останнім часом активно досліджуються як високоефективні термоелектричні матеріали, що пов'язано із наявністю однозарядних рухливих іонів у жорсткому ковалентному аніонному каркасі, що разом забезпечує ефективне розсіювання фононів [89].

Сполуки Ag₃AsS₃ та Ag₃SbS₃, які належать до групи комплексних сульфосолей A_xB_yS_n, у природі – прустит та піраргірит відповідно, володіють цінними властивостями. Аргентум (I) ортосульфоарсеніт відомий як електрооптичний кристал з нелінійно-оптичними властивостями, завдяки яким знайшов застосування у розробках перетворювачів випромінювання ІЧ-діапазону [90] та генерації другої гармоніки [91]. Ag₃AsS₃ як світлочутливий напівпровідник використовують в акустоелектроніці [92], оптиці та в галузі діелектрики [93, 94]. Крім того, кристали Ag₃AsS₃ були продемонстровані як наносекундні оптичні параметричні осцилятори. При низьких температурах вони є напівпровідниковими сегнетоелектриками, а при високих – суперіонними провідниками [95].

1.2.2.1. Системи {Cu₂S, Ag₂S} – P₂S₅

Діаграми стану Cu₂S – P₄S₁₀ [96], Ag₂S – P₄S₁₀ [96] наведено на рис. 1.6. З доступних літературних джерел [96, 97] відомо, що характер фізико-хімічної

взаємодії в системі $\text{Cu}_2\text{S} - \text{P}_4\text{S}_{10}$ суперечливий. Зокрема, є розбіжності щодо характеру плавлення сполуки Cu_7PS_6 та питання існування сполуки CuPS_3 . Згідно досліджень [96], в системі утворюються три сполуки: Cu_7PS_6 (конгруентно при 1327 К, поліморфне перетворення при 515 К); Cu_3PS_4 (інконгруентно при 1237 К) та CuPS_3 (інконгруентно при 707 К). В роботі [97], навпаки, стверджують про інконгруентний характер плавлення сполуки Cu_7PS_6 при 1300 К і не підтверджують наявності сполуки CuPS_3 .

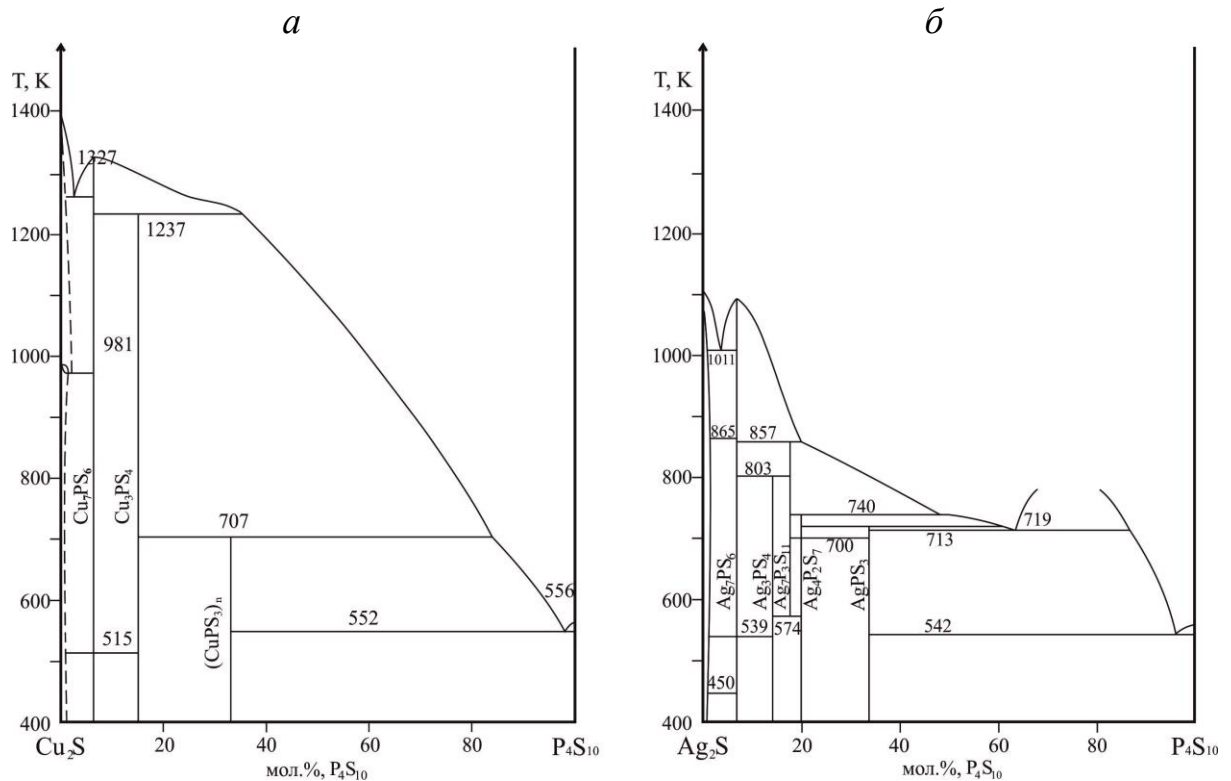


Рис. 1.6. Діаграми стану систем: $\text{Cu}_2\text{S} - \text{P}_4\text{S}_{10}$ (а) [96], $\text{Ag}_2\text{S} - \text{P}_4\text{S}_{10}$ (б) [96]

Діаграма стану системи $\text{Ag}_2\text{S} - \text{P}_4\text{S}_{10}$ (рис. 1.6, б) характеризується утворенням п'яти тернарних фаз: Ag_7PS_6 , $\text{Ag}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$, $\text{Ag}_4\text{P}_2\text{S}_7$, AgPS_3 , Ag_3PS_4 [96]. Сполука Ag_7PS_6 володіє конгруентним характером плавлення при 1092 К. Три сполуки з інконгруентним характером плавлення і утворюються за перитектичними реакціями: $\text{Ag}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ – за реакцією $L + \text{VTM-Ag}_7\text{PS}_6 \leftrightarrow \text{Ag}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ (при 857 К), $\text{Ag}_4\text{P}_2\text{S}_7$ – за реакцією $L + \text{Ag}_7\text{P}_3\text{S}_{11} \leftrightarrow \text{VTM-Ag}_4\text{P}_2\text{S}_7$ (при 740 К), AgPS_3 – за реакцією $L + \text{VTM-Ag}_4\text{P}_2\text{S}_7 \leftrightarrow \text{AgPS}_3$ (при 719 К). Потрійна фаза Ag_3PS_4 утворюється за перитектоїдною реакцією $\text{VTM-Ag}_7\text{PS}_6 +$

$\text{Ag}_7\text{P}_3\text{S}_{11} \leftrightarrow \text{Ag}_3\text{PS}_4$ (при 803 К). Сполука $\text{Ag}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ евтектоїдно розкладається при 574 К на Ag_3PS_4 та НТМ- $\text{Ag}_4\text{P}_2\text{S}_7$.

Склади та кристалографічні характеристики усіх відомих сполук систем $\{\text{Cu}_2\text{S}, \text{Ag}_2\text{S}\} - \text{P}_2\text{S}_5$ подані в табл. 1.4 [96, 98-104].

Таблиця 1.4.

Кристалографічні характеристики тернарних сполук

| | | | | | | | |
|------------------|-------------|----------|-------------------------------|--------------------------------------|-----------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|
| Сполука | | | BTM- Cu_7PS_6 | НТМ- Cu_7PS_6 | Cu_3PS_4 | BTM- Ag_7PS_6 | НТМ- Ag_7PS_6 |
| ПГ | | | $F-43m$ | $P2_13$ | $Pmn2_1$ | $F-43m$ | $P2_13$ |
| Сингонія | | | кубічна | ... | орторомбічна | кубічна | ... |
| СП | | | ... | ... | oP16 | ... | ... |
| Параметри гратки | Лінійні, нм | <i>a</i> | 0,9713 | 0,96709 | 0,72817 | 1,0502 | 1,036 |
| | | <i>b</i> | ... | ... | 0,63387 | ... | ... |
| | | <i>c</i> | ... | ... | 0,60746 | ... | ... |
| | Кутові | ... | ... | ... | ... | ... | |
| Література | | | [98] | [96] | [99] | [100] | [101] |
| | | | | | | | |
| Сполука | | | Ag_3PS_4 | $\text{Ag}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ | $\text{Ag}_4\text{P}_2\text{S}_7$ | AgPS_3 | |
| ПГ | | | $Pmn2_1$ | $C2/c$ | $C2/c$ | $B2/m$ | |
| Сингонія | | | орторомбічна | моноклінна | моноклінна | моноклінна | |
| СП | | | ... | mB169 | mB52 | mB20 | |
| Параметри гратки | Лінійні, нм | <i>a</i> | 0,7650 | 2,3970 | 1,0778 | 1,1210 | |
| | | <i>b</i> | 0,8680 | 0,6361 | 0,6534 | 0,6731 | |
| | | <i>c</i> | 0,6509 | 2,4880 | 1,6211 | 0,6998 | |
| | Кутові | ... | $\beta = 110,8^\circ$ | $\beta = 106,8^\circ$ | $\gamma = 126,8^\circ$ | | |
| Література | | | [96] | [102] | [103] | [104] | |

1.2.2.2. Системи $\{\text{Cu}_2\text{S}, \text{Ag}_2\text{S}\} - \text{As}_2\text{S}_3$

Діаграма стану системи $\text{Cu}_2\text{S} - \text{As}_2\text{S}_3$ представлена на рис. 1.7 (а), $\text{Ag}_2\text{S} - \text{As}_2\text{S}_3$ на рис. 1.7 (б). Система $\text{Cu} - \text{As} - \text{S}$ характеризується шістьма потрійними сполуками, які майже всі зустрічаються в природі у вигляді мінералів: Cu_3AsS_4 (енаргіт і лузоніт), Cu_3AsS_3 (тенантіт), $\text{Cu}_4\text{As}_2\text{S}_5$ (піротіоарсенат), $\text{Cu}_6\text{As}_4\text{S}_9$ (синерит) та CuAsS (лаутит) [105, 106]. Всі вказані сполуки характеризуються ковалентними зв'язками і кристалізуються в структурах типу сфалериту та вюрциту [106].

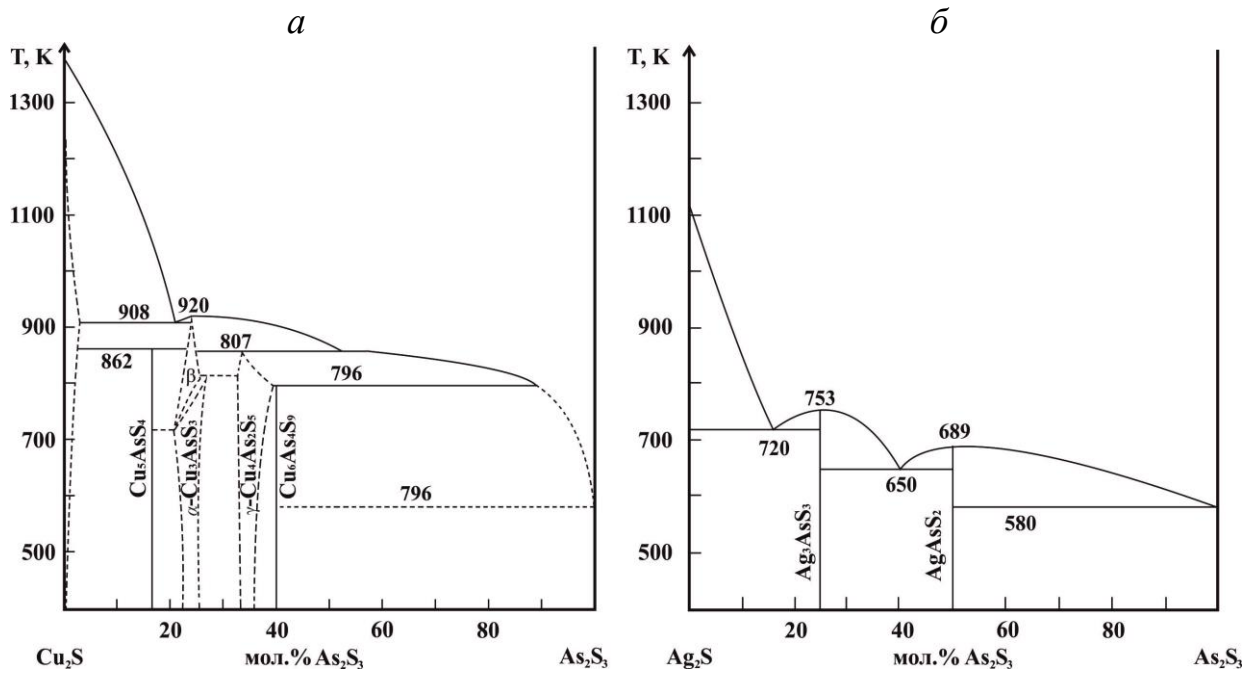


Рис. 1.7. Діаграми стану систем: Cu₂S – As₂S₃ (а) [105], Ag₂S – As₂S₃ (б) [107]

Згідно даних робіт [108-110], в системі Cu₂S – As₂S₃ утворюється дві сполуки: Cu₃AsS₃ з конгруентним характером плавлення при 943 К та Cu₆As₄S₉, що має інконгруентне плавлення при 864 К. Ці ж автори вказують на наявність ще двох сполук Cu₃AsS₄ та CuAsS, проте на діаграмі стану їх не зазначають. В роботі [105] наведена більш уточнена діаграма стану системи Cu₂S – As₂S₃ (рис. 1.7, а) за даними досліджень [111-113]. В цій системі за перитектичною реакцією при 796 К формується сполука Cu₆As₄S₉. В області, збагаченій Cu₂S, утворюється сполука Cu₃AsS₃ з конгруентним характером плавлення при 920 К. Фаза складу Cu₄As₂S₅ утворюється при 807 К за перитектичною реакцією [113]. Крім того, на діаграмі стану знайшло відображення утворення фази Cu₅AsS₄, та вказано на її можливу ізоструктурність з сполукою Ag₅SbS₄ [114], однак це припущення досі не підтвержене.

Система Ag₂S – As₂S₃ вперше досліджена в інтервалі 0-50 мол. % As₂S₃ [115]. Згідно цієї роботи, в системі ідентифіковано сполуки складу Ag₃AsS₃ та AgAsS₂. В повному концентраційному інтервалі взаємодію компонентів у системі Ag₂S – As₂S₃ (рис. 1.7, б) представлено в [107] та підтверджено існування двох тернарних сполук, які мають постійний склад. Еквімолярна

сполука плавиться конгруентно при 689 К. Сполука Ag_3AsS_3 також володіє конгруентним характером плавлення при 753 К [116-118].

Склади та кристалографічні характеристики усіх відомих сполук систем $\{\text{Cu}_2\text{S}, \text{Ag}_2\text{S}\} - \text{As}_2\text{S}_3$ подані в табл. 1.5 [113, 114, 118-122].

Таблиця 1.5.

Кристалографічні характеристики тернарних сполук

| | | | | | |
|---------------------|----------------|-----------------------|--|------------------------------------|------------------------------------|
| Сполука | | | Cu_3AsS_3 | $\text{Cu}_6\text{As}_4\text{S}_9$ | $\text{Cu}_4\text{As}_2\text{S}_5$ |
| ПГ | | | $I-43m$ | $P1$ | Cc |
| Сингонія | | | кубічна | триклінна | моноклінна |
| СП | | | cI56 | aP38 | ... |
| Параметри ґратки | Лінійні, нм | <i>a</i> | 1,0232 | 0,9064 | 1,0350 |
| | | <i>b</i> | ... | 0,9830 | 1,4650 |
| | | <i>c</i> | ... | 0,9078 | 3,3340 |
| | Кутові | ... | $\alpha = 90^\circ$ $\beta = 109,5^\circ$ $\gamma = 107,8^\circ$ | $\beta = 96,0^\circ$ | |
| Література | | | [119] | [114] | [113] |
| | | | | | |
| Сполука | | | Ag_3AsS_3 | Ag_3AsS_3 | AgAsS_2 |
| ПГ | | | $C2/c$ | $R3c$ | $C2/c$ |
| Сингонія | | | моноклінна | тригональна | моноклінна |
| СП | | | mC56 | hR42 | mA96 |
| Параметри ґратки | Лінійні, нм | <i>a</i> | 1,2020 | 1,1044 | 1,1723 |
| | | <i>b</i> | 0,6262 | ... | 0,778 |
| | | <i>c</i> | 1,7080 | 0,8729 | 1,518 |
| | Кутові | $\beta = 110,9^\circ$ | ... | $\beta = 101,20^\circ$ | |
| Література | | | [120] | [121] | [118] |
| | | | | | [122] |

1.2.2.3. Системи $\{\text{Cu}_2\text{S}, \text{Ag}_2\text{S}\} - \text{Sb}_2\text{S}_3$

Діаграми стану систем $\text{Cu}_2\text{S} - \text{Sb}_2\text{S}_3$ [123], $\text{Ag}_2\text{S} - \text{Sb}_2\text{S}_3$ [124] представлені на рис. 1.8.

Дослідженню фазових рівноваг і структури проміжних фаз, що утворюються в системі $\text{Cu}_2\text{S} - \text{Sb}_2\text{S}_3$ присвячено роботи [123, 125-127]. У системі [125, 126] ідентифіковано дві сполуки з конгруентним характером плавлення: Cu_3SbS_3 при 885 К та CuSbS_2 при 825 К. В роботі [128] лише підтверджують конгруентне утворення сполуки CuSbS_2 за тієї ж температури. Авторами [129] діаграма стану була уточнена і встановлено, що CuSbS_2 володіє поліморфним перетворенням і є фазою змінного стану.

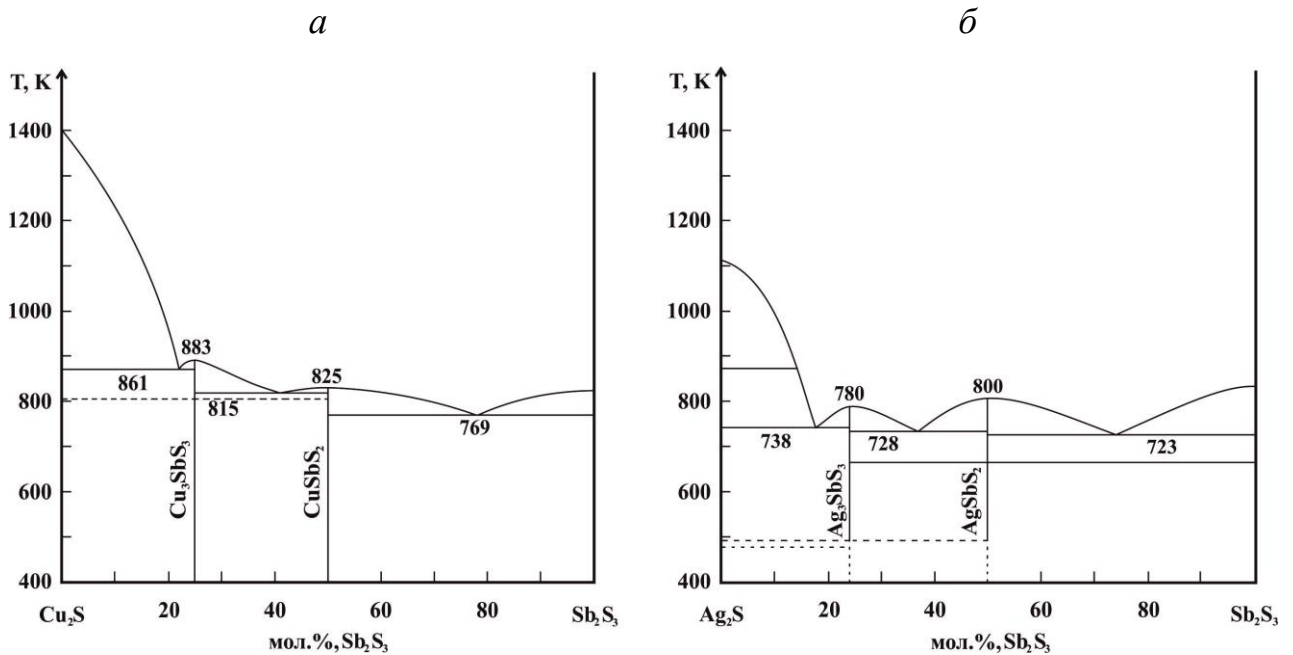


Рис. 1.8. Діаграми стану систем: $\text{Cu}_2\text{S} - \text{Sb}_2\text{S}_3$ (а) [123], $\text{Ag}_2\text{S} - \text{Sb}_2\text{S}_3$ (б) [127]

Система $\text{Ag}_2\text{S} - \text{Sb}_2\text{S}_3$ [130, 131] (рис. 1.8, б) є квазібінарним розрізом потрійної системи $\text{Ag} - \text{Sb} - \text{S}$ [124], на якому утворюються дві тернарні сполуки з конгруентним характером плавлення AgSbS_2 (при 800 К [124]) та Ag_3SbS_3 (при 759 К [132, 133], 746 К [134], 780 К [124]). Остання має НТМ- Ag_3SbS_3 (піростильпніт) та ВТМ- Ag_3SbS_3 (піраргірит) модифікації, температура фазового переходу яких 465 К [135]. Сполука AgSbS_2 також існує у двох формах: кубічна ВТМ (кубаргірит) [136] та моноклінна НТМ (міаргірит). Температура поліморфного перетворення $\text{НТМ-AgSbS}_2 \leftrightarrow \text{ВТМ-AgSbS}_2$ 653 К [137], 648 К [138] та 643 К [139].

Склади та кристалографічні характеристики усіх відомих сполук систем $\{\text{Cu}_2\text{S}, \text{Ag}_2\text{S}\} - \text{Sb}_2\text{S}_3$ подані в табл. 1.6 [99, 140-147].

Таблиця 1.6.

Кристалографічні характеристики тернарних сполук

| Сполука | | Cu_3SbS_3 | | | CuSbS_2 | |
|---------------------|----------------|---------------------------|--------------|---------|------------------|--------|
| ПГ | | $P2_1/c$ | $Pnma$ | $I-43m$ | $Pnma$ | |
| Сингонія | | моноклінна | орторомбічна | кубічна | орторомбічна | |
| СП | | mP56 | oP28 | cI56 | oP16 | |
| Параметри ґратки | Лінійні, нм | <i>a</i> | 0,7814 | 0,7802 | 1,0300 | 0,6008 |
| | | <i>b</i> | 1,0242 | 1,0238 | ... | 0,3784 |
| | | <i>c</i> | 1,3273 | 0,6595 | ... | 1,4456 |
| Кутові | | $\beta=90,3^\circ$ | ... | ... | ... | |
| Література | | [140] | [99] | [141] | [142] | |

| Продовження Табл. 1.6 | | | | | | | |
|-----------------------|----------------|----------------------------|----------------------------|----------------------------------|--|--|--------|
| Сполука | | НТМ- AgSbS ₂ | ВТМ- AgSbS ₂ | Ag ₅ SbS ₄ | НТМ- Ag ₃ SbS ₃ | ВТМ- Ag ₃ SbS ₃ | |
| ПГ | | <i>C2</i> | <i>Fm-3m</i> | <i>Cmc2₁</i> | <i>P2₁/c</i> | <i>R3c</i> | |
| Сингонія | | <i>моноклінна</i> | <i>кубічна</i> | <i>орторомб.</i> | <i>моноклінна</i> | <i>тригонал.</i> | |
| СП | | mC32 | cF8 | oC40 | mP28 | hR42 | |
| Параметри ґратки | Лінійні, нм | <i>a</i> | 1,2824 | 0,5653 | 0,7873 | 0,6840 | 1,1044 |
| | | <i>b</i> | 0,4406 | ... | 1,2467 | 1,5840 | ... |
| | | <i>c</i> | 1,3193 | ... | 0,8583 | 0,6240 | 0,8729 |
| | Кутові | $\beta=98,6^\circ$ | ... | ... | $\beta=117,2^\circ$ | ... | |
| Література | | [143] | [144] | [145] | [146] | [147] | |

1.2.3. Системи $B^{IV}S_2 - \{P_2S_5, C^V_2S_3\}$, де $B^{IV} - Ge, Sn$; $C^V - As, Sb$

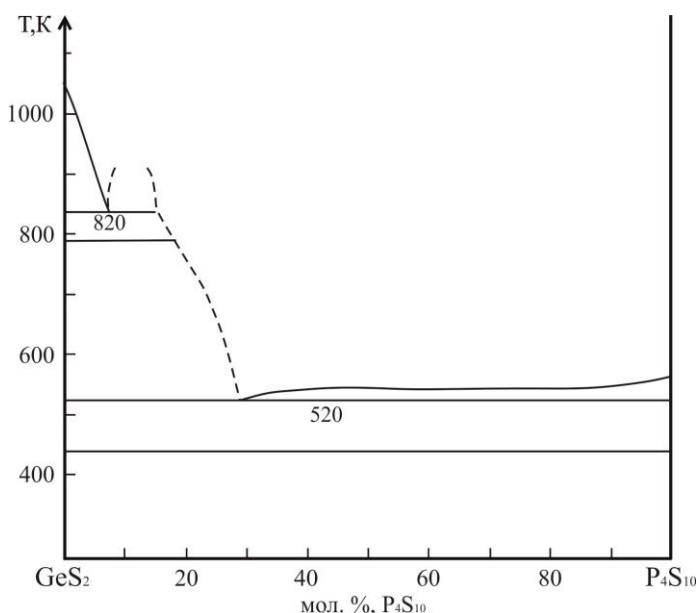


Рис. 1.9. Діаграма стану системи
 $GeS_2 - P_2S_5$ [148]

Діаграма стану системи $GeS_2 - P_4S_{10}$ [148] – евтектичного типу (рис. 1.9). Склад евтектичної точки 34 мол. % P_4S_{10} , при 523 К. Область незмішуваності при 823 К існує в інтервалі 7-15 мол. % P_4S_{10} .

Потрійна система $Sn - P - S$ досліджена авторами [149-151]. Відомо, що в системі утворюється ряд тернарних сполук: $Sn_2P_2S_6$, $Sn_3P_2S_8$, $Sn_3P_4S_{13}$. Гексатіогіподифосфат олова $Sn_2P_2S_6$ плавиться конгруентно при температурі 1063 К і має поліморфне перетворення при 913 К [150]. Кристали цієї сполуки володіють високими електро- [152], п'єзо- [153], акустооптичними [153] та фоторефрактивними [154] характеристиками, тому представляють практичний інтерес.

В літературі [150] існують відомості щодо вивчення фазових рівноваг на перерізах $\text{SnS}_2 - \text{PS}$, $\text{SnS} - \text{P}_2\text{S}_4$. Результати досліджень представлено на рис. 1.10.

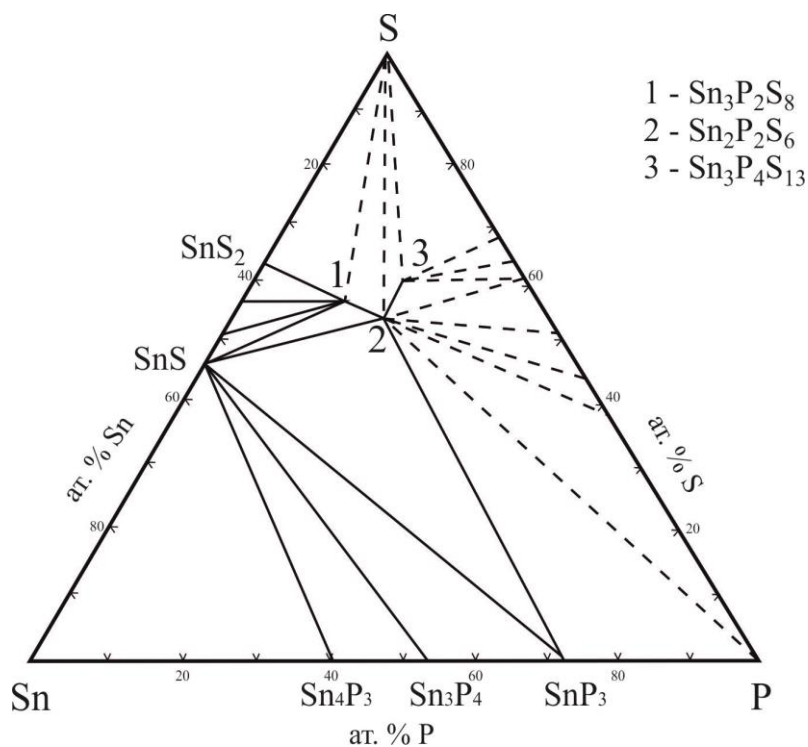


Рис. 1.10. Ізотермічний переріз потрійної системи Sn – P – S

Також вивчено області гомогенності (рис. 1.11) тернарної сполуки $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ в системах $\text{SnS}_2 - \text{PS}$, $\text{Sn}_4\text{P} - \text{PS}_4$ та $\text{SnS} - \text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ [149, 151, 155]. Область гомогенності $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ [151] характеризується значною протяжністю при температурах неваріантних рівноваг: до 7 мол. % при 976 К та 858 К, при температурі 473 К зменшується до 6,25 мол. %. Поліморфне перетворення в межах області гомогенності реалізується з пониженням температури в бік зменшення вмісту Сульфуру, від 908 до 713 К, а в бік збільшення вмісту Стануму з підвищенням температури від 908 до 955 К.

Оскільки, відомості по дослідженню взаємодії компонентів в системі $\text{SnS}_2 - \text{As}_2\text{S}_3$ відсутні, то можна зробити висновок, що діаграма стану системи не досліджена. Також немає відомостей про тернарні сполуки у монографіях [14, 30], де зібрана уся інформація по кристалохімії потрійних халькогенідів та їх властивостях.

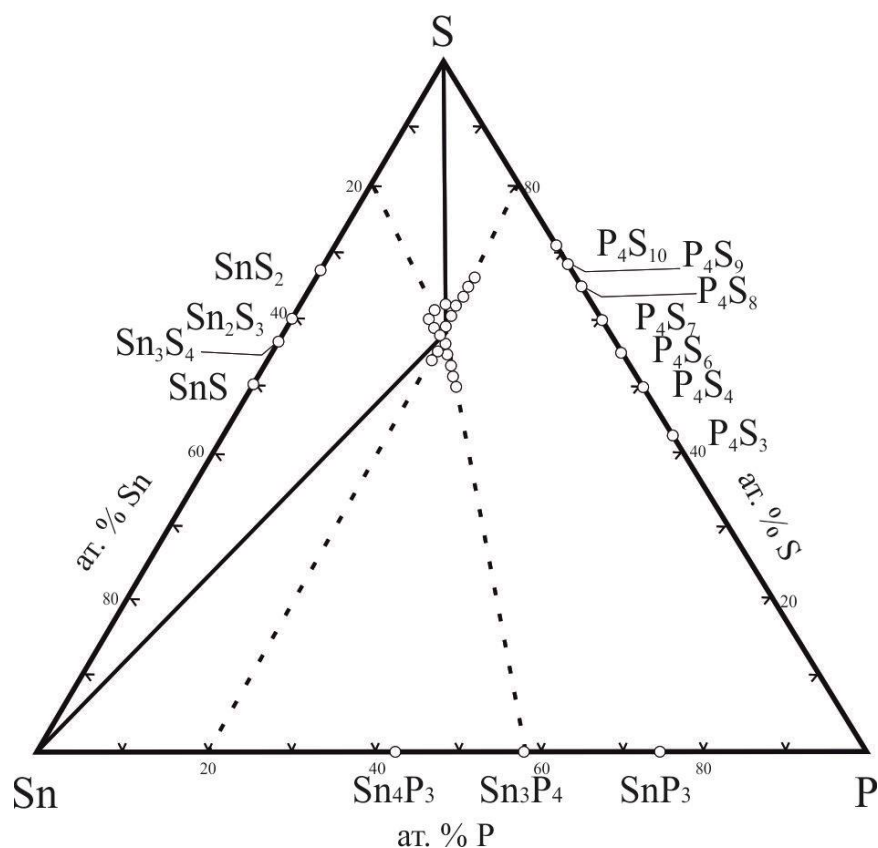


Рис. 1.11. Область гомогенності тернарної сполуки $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$

У роботі [156], представлені результати досліджень взаємодії компонентів у системі $\text{Ge} - \text{As} - \text{S}$, фазова діаграма $\text{GeS}_2 - \text{As}_2\text{S}_3$ показана на рис. 1.12 (а). Система перитектичного типу з обмеженою розчинністю компонентів у твердому стані. Перитектичне перетворення відбувається при 722 К.

Взаємодія компонентів в системі $\text{GeS}_2 - \text{Sb}_2\text{S}_3$ згідно [157] досліджена в неповному концентраційному інтервалі (0-68,28 мол. % GeS_2), діаграма стану системи не побудована. Відомо, що зразки з вмістом менше 42 мол. % GeS_2 , дають криві охолодження з чіткими та відтворюваними тепловими ефектами. Відомо, що зразки до 32 мол. % GeS_2 є кристалічними, при цьому в інтервалі 9,87-18,63 мол. % GeS_2 ідентифіковано його склоподібну фазу. В межах 32-42 мол. % германій (IV) сульфідів отримують склокристали, при вмісті більше 42 мол. % GeS_2 – стекла. Сплави отримували повільним нагріванням суміші компонентів до 673 К в атмосфері N_2 , насиченої парами GeS_2 .

Діаграма стану системи $\text{SnS}_2 - \text{Sb}_2\text{S}_3$ (рис. 1.12, б) характеризується утворенням тернарної фази при співвідношенні компонентів 1:1 (50 мол. % Sb_2S_3)

[158]. Сполука SnSb_2S_5 плавиться інконгруентно при 733 К. Координати евтектичної точки: 718 К і 62 мол. % Sb_2S_3 . Розчинність на основі вихідних бінарних сполук при кімнатній температурі не перевищує 2 мол. %.

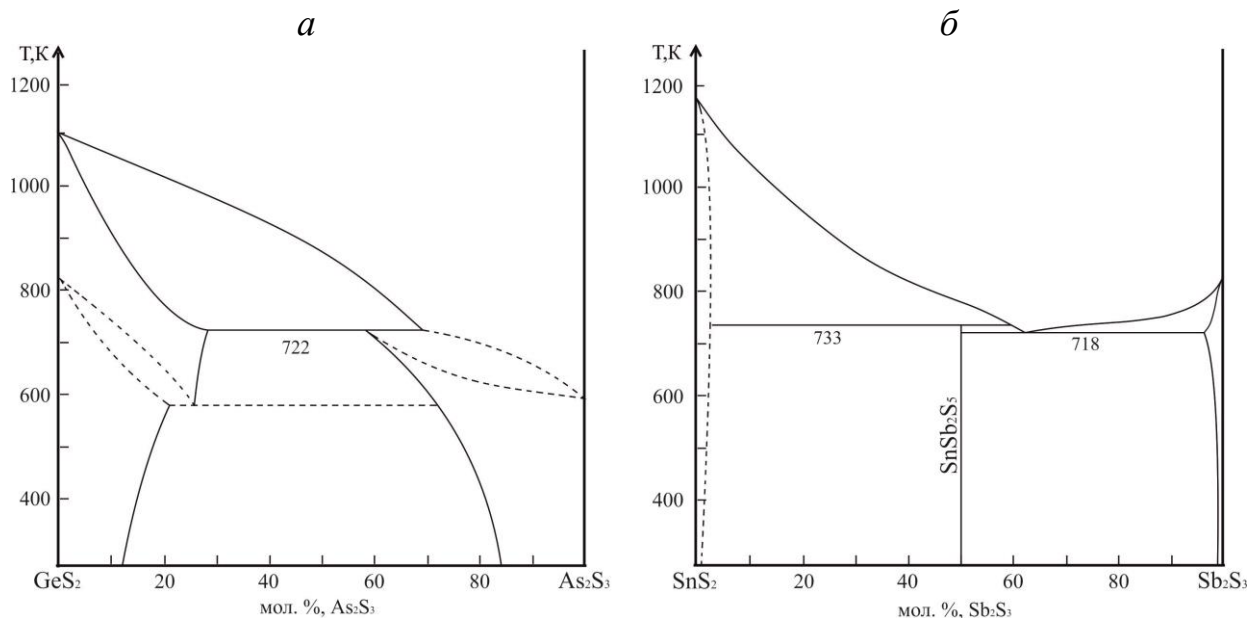


Рис. 1.12. Діаграми стану систем: $\text{GeS}_2 - \text{As}_2\text{S}_3$ (а) [156], $\text{SnS}_2 - \text{Sb}_2\text{S}_3$ (б) [158]

1.3. Квазіпотрійні системи $\text{A}^{\text{I}}\text{X} - \text{B}^{\text{IV}}\text{X}_2 - \text{C}^{\text{V}}\text{X}_3$, де $\text{A}^{\text{I}} - \text{Cu, Ag}$; $\text{B}^{\text{IV}} - \text{Ge, Sn}$; $\text{C}^{\text{V}} - \text{As, Sb}$; $\text{X} - \text{S, Se}$

1.3.1. Діаграми стану систем $\text{Cu}_2\text{SnS}_3 - \text{Cu}_3\text{SbS}_3$ (Sb_2S_3)

Автором робіт [159, 160] представлено результати дослідження взаємодій компонентів у системі $\text{Cu}_2\text{S} - \text{SnS}_2 - \text{Sb}_2\text{S}_3$ при температурі 300 К. Зокрема, побудовано діаграми стану квазібінарних систем $\text{Sb}_2\text{S}_3 - \text{Cu}_2\text{SnS}_3$ та $\text{Cu}_2\text{SnS}_3 - \text{Cu}_3\text{SbS}_3$ (рис. 1.13). Встановлено, що обидві системи евтектичного типу з обмеженою розчинністю компонентів в твердому стані при 300 К. Координати евтектичних точок: 30 мол. % Cu_2SnS_3 (750 К) для $\text{Sb}_2\text{S}_3 - \text{Cu}_2\text{SnS}_3$ та 75 мол. % Cu_3SbS_3 (780 К) для $\text{Cu}_2\text{SnS}_3 - \text{Cu}_3\text{SbS}_3$. Проте в останній, як бачимо з рис. 1.13, склад евтектики не відповідає рисунку.

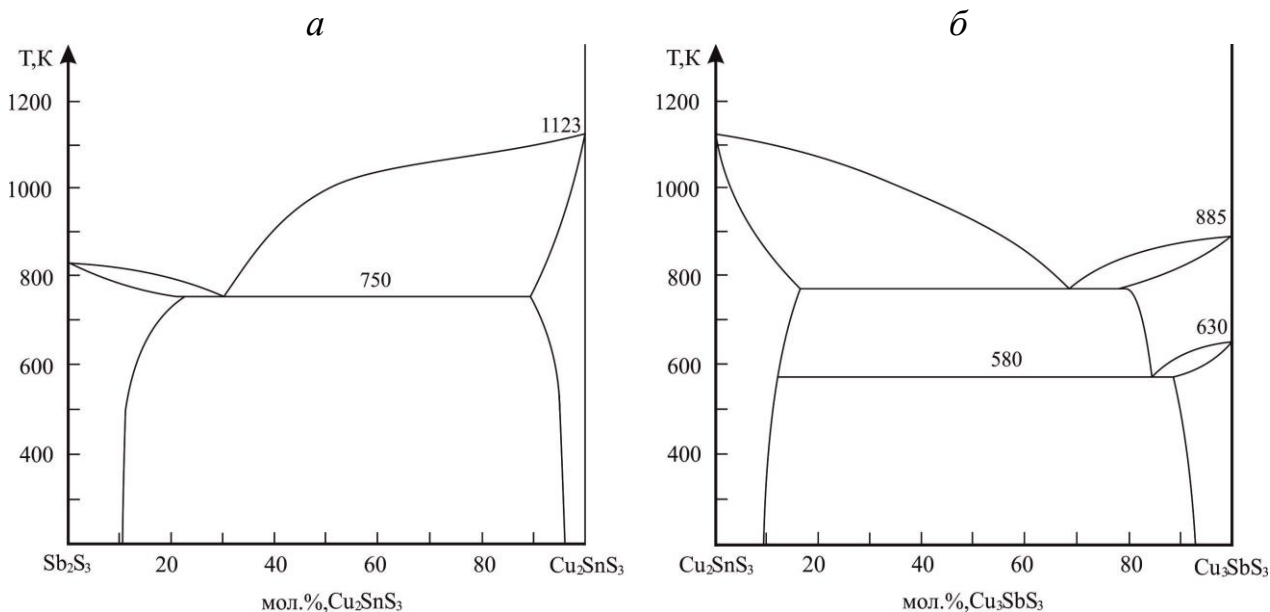
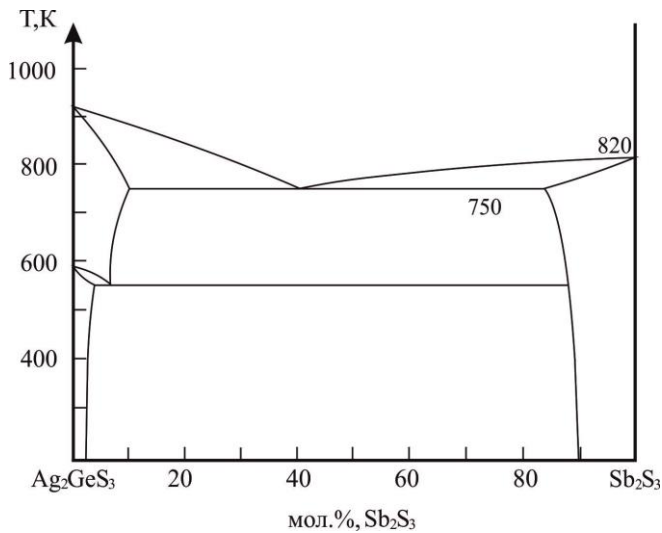


Рис. 1.13. Фазові діаграми систем: $\text{Sb}_2\text{S}_3 - \text{Cu}_2\text{SnS}_3$ (а), $\text{Cu}_2\text{SnS}_3 - \text{Cu}_3\text{SbS}_3$ (б)

Тверді розчини утворюються в системі $\text{Cu}_2\text{SnS}_3 - \text{Cu}_3\text{SbS}_3$ на основі Cu_2SnS_3 до 9 мол. %, а на основі Cu_3SbS_3 – до 7 мол. %; в системі $\text{Cu}_2\text{SnS}_3 - \text{Sb}_2\text{S}_3$ на основі Cu_2SnS_3 до 4 мол. %, а на основі Sb_2S_3 – 12 мол. %. Тверді розчини на основі потрійного сульфїду Cu_2SnS_3 кристалізуються у моноклінній сингонії, на основі Sb_2S_3 в ромбічній сингонії.

1.3.2. Діаграма стану системи $\text{Ag}_2\text{GeS}_3 - \text{Sb}_2\text{S}_3$

Фазові рівноваги в квазіпотрійній системі $\text{Ag}_2\text{S} - \text{GeS}_2 - \text{Sb}_2\text{S}_3$ на ділянці $\text{Ag}_2\text{GeS}_3 - \text{Sb}_2\text{S}_3$ (рис. 1.14) вперше досліджені авторами [161]. Встановлено, що ця система є квазібінарним перерізом системи $\text{Ag}_2\text{S} - \text{GeS}_2 - \text{Sb}_2\text{S}_3$ і відносяться до евтектичного типу.



Координати евтектичних точок: 60 мол. % Ag_2GeS_3 при 750 К. В роботі стверджують, що в системі $\text{Ag}_2\text{GeS}_3 - \text{Sb}_2\text{S}_3$ сплави складів 0-10 мол. % Ag_2GeS_3 (кристалізуються в ромбічній сингонії) та 97-100 мол. % Ag_2GeS_3 є твердими розчинами.

Рис. 1.14. Фазова діаграма системи $\text{Ag}_2\text{GeS}_3 - \text{Sb}_2\text{S}_3$

1.3.3. Діаграми стану систем $\text{Ag}_2\text{SnS}_3 - \text{Sb}_2\text{S}_3$ (AgSbS_2)

В роботах [162, 163] представлено результати дослідження взаємодії компонентів у системі $\text{Ag}_2\text{S} - \text{SnS}_2 - \text{Sb}_2\text{S}_3$ при кімнатній температурі. Зокрема, методами фізико-хімічного аналізу (РФА, ДТА) вперше вивчено і побудовано Т-х фазові діаграми стану систем $\text{Ag}_2\text{SnS}_3 - \text{Sb}_2\text{S}_3$ (рис. 1.15, а) та $\text{Ag}_2\text{SnS}_3 - \text{AgSbS}_2$ (рис. 1.15, б).

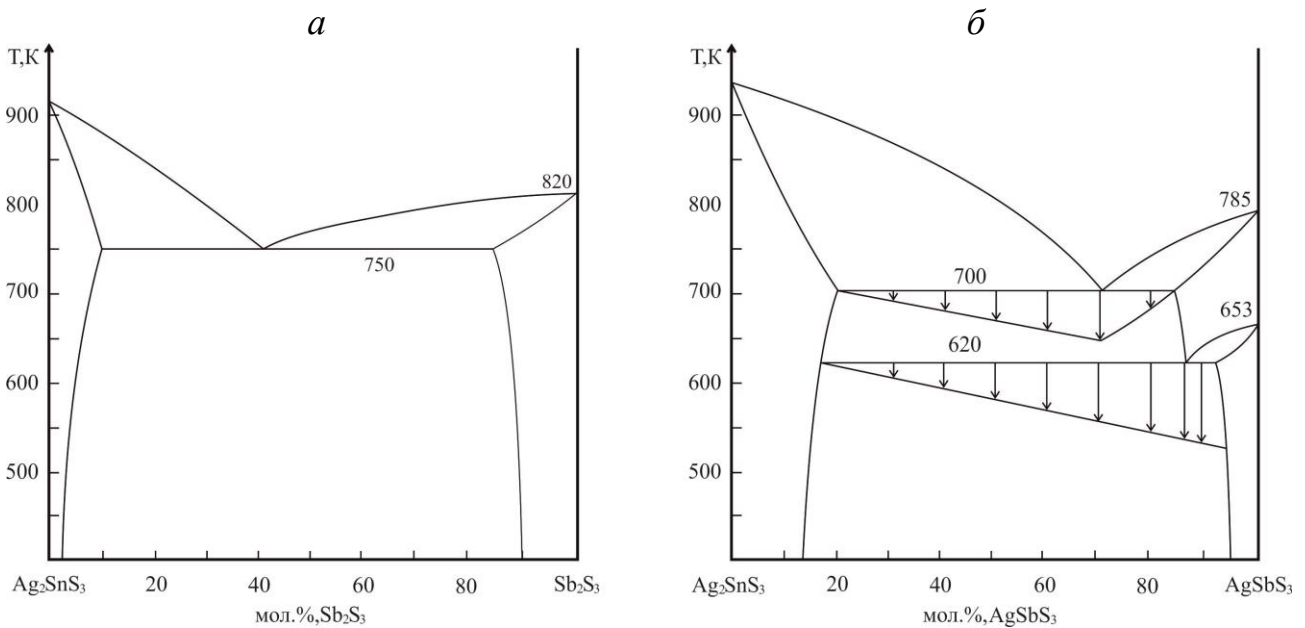


Рис. 1.15. Фазові діаграми систем: $\text{Ag}_2\text{SnS}_3 - \text{Sb}_2\text{S}_3$ (а), $\text{Ag}_2\text{SnS}_3 - \text{AgSbS}_2$ (б)

Встановлено, що обидві системи є квазібінарними ділянками евтектичного типу. Координати евтектичних точок: 60 мол. % Ag_2SnS_3 при 750 К для $\text{Ag}_2\text{SnS}_3 - \text{Sb}_2\text{S}_3$; 30 мол. % Ag_2SnS_3 при 700 К для $\text{Ag}_2\text{SnS}_3 - \text{AgSbS}_2$. В квазібінарних системах виявлено вузькі ділянки твердих розчинів на основі вихідних компонентів. В системі $\text{Ag}_2\text{SnS}_3 - \text{Sb}_2\text{S}_3$ розчинність на основі Sb_2S_3 при кімнатній температурі 10 мол. % Ag_2SnS_3 , а на основі тіостанату срібла $\text{Ag}_2\text{SnS}_3 - 3$ мол. % Sb_2S_3 . Для системи $\text{Ag}_2\text{SnS}_3 - \text{AgSbS}_2$ межі твердих розчинів становлять 5 мол. % Ag_2SnS_3 (на стороні AgSbS_2) і 12 мол. % AgSbS_2 (на стороні Ag_2SnS_3) при 300 К. Область розчинності при евтектичній температурі розширюється до 8 і 19 мол. % відповідно. Тверді розчини на основі Sb_2S_3 кристалізуються в ромбічній сингонії, на основі Ag_2SnS_3 – в моноклінній.

1.3.4. Системи $\text{Cu}(\text{Ag})_2\text{Se} - \text{Ge}(\text{Sn})\text{Se}_2 - \text{As}(\text{Sb})_2\text{Se}_3$

Авторами [164, 165] вперше встановлено фазові рівноваги та побудовано ізотермічні перерізи систем $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{Ge}(\text{Sn})\text{Se}_2 - \text{As}_2\text{Se}_3$ при 513 К. Показано, що в системі $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{GeSe}_2 - \text{As}_2\text{Se}_3$ (рис. 1.16, а) перерізи $\text{Cu}_8\text{GeSe}_6 - \text{CuAsSe}_2$, $\text{CuAsSe}_2 - \text{Cu}_2\text{GeSe}_3$, $\text{Cu}_2\text{GeSe}_3 - \text{As}_2\text{Se}_3$ є квазібінарними і розбивають її на 4 підсистеми. Квазіпотрійна система $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{SnSe}_2 - \text{As}_2\text{Se}_3$ (рис. 1.16, б) при 513 К квазібінарними рівновагами між сполуками Cu_2SnSe_3 та CuAsSe_2 , Cu_2SnSe_3 та As_2Se_3 розбивається на 3 підсистеми. В обох системах граничні тверді розчини великої протяжності відсутні, розчинність на основі бінарних і тернарних сполук менше 2 мол. %.

В роботах [166, 167] наведені результати дослідження фізико-хімічної взаємодії компонентів у системах $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{Ge}(\text{Sn})\text{Se}_2 - \text{Sb}_2\text{Se}_3$, зокрема, побудовані ізотермічні перерізи діаграм фазових рівноваг цих систем при 620 К. Система $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{GeSe}_2 - \text{Sb}_2\text{Se}_3$ (рис. 1.16, в) [166] характеризується наявністю чотирьох подвійних рівноваг $\text{Cu}_2\text{GeSe}_3 - \text{Sb}_2\text{Se}_3$, $\text{Cu}_2\text{GeSe}_3 - \text{CuSbSe}_2$, $\text{Cu}_8\text{GeSe}_6 - \text{CuSbSe}_2$, $\text{Cu}_8\text{GeSe}_6 - \text{Cu}_3\text{SbSe}_3$, які розділяють систему на п'ять полів трифазних рівноваг.

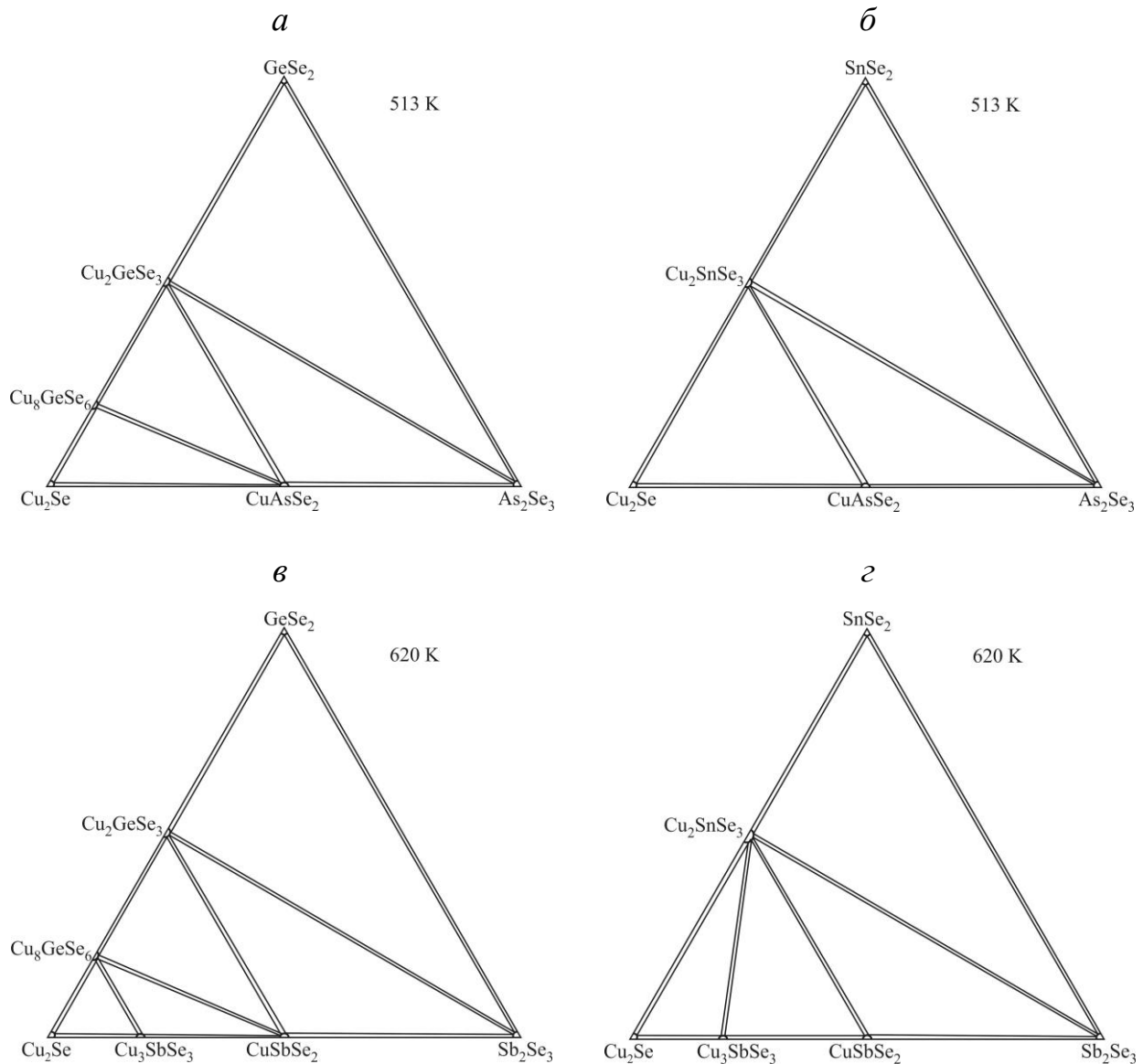


Рис. 1.16. Ізотермічні перерізи систем $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{Ge}(\text{Sn})\text{Se}_2 - \text{As}(\text{Sb})_2\text{Se}_3$

В системі $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{SnSe}_2 - \text{Sb}_2\text{Se}_3$ (рис. 1.16, г) [167] існують три подвійні рівноваги між сполуками Cu_2SnSe_3 та Sb_2Se_3 , Cu_2SnSe_3 та Cu_3SbSe_3 , Cu_2SnSe_3 та CuSbSe_2 , які розділяють систему на 4 поля трифазних рівноваг. В обох системах не встановлено існування тетрарних фаз, а протяжність твердих розчинів на основі бінарних і тернарних сполук при температурі дослідження є мінімальною.

Авторами [168, 169] побудовано ізотермічні перерізи квазіпотрійних систем $\text{Ag}_2\text{Se} - \text{Ge}(\text{Sn})\text{Se}_2 - \text{As}_2\text{Se}_3$ при 513 К (рис. 1.17). Перерізи $\text{Ag}_8\text{GeSe}_6 - \text{AgAsSe}_2$ та $\text{GeSe}_2 - \text{AgAsSe}_2$ є квазібінарними і розбивають квазіпотрійну систему $\text{Ag}_2\text{Se} - \text{GeSe}_2 - \text{As}_2\text{Se}_3$ [168] (рис. 1.17, а) на три підсистеми.

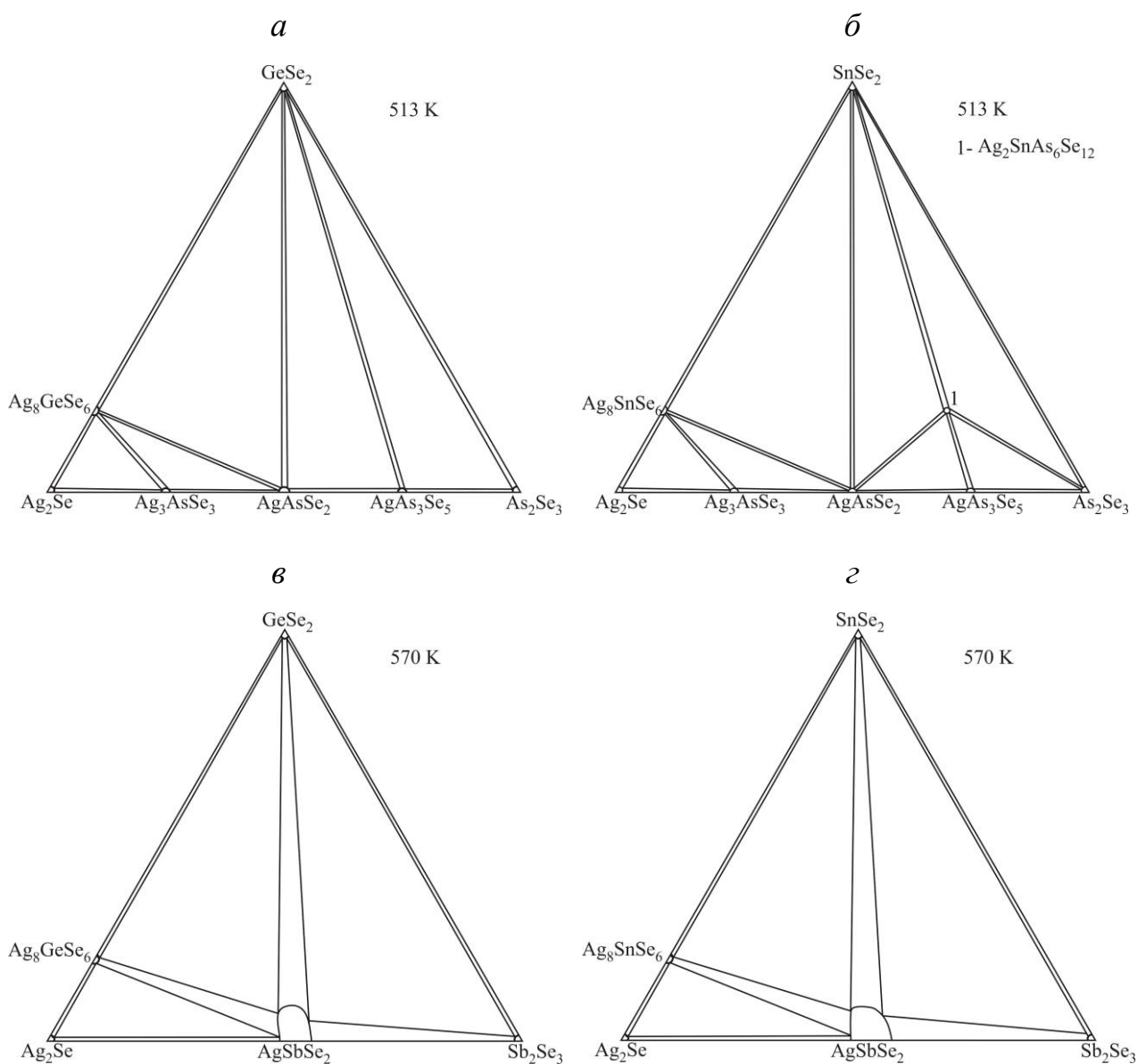


Рис. 1.17. Ізотермічні перерізи систем $\text{Ag}_2\text{Se} - \text{Ge}(\text{Sn})\text{Se}_2 - \text{As}(\text{Sb})_2\text{Se}_3$

В станумовмісній системі $\text{Ag}_2\text{Se} - \text{SnSe}_2 - \text{As}_2\text{Se}_3$ (рис. 1.17, б) авторами [169] при 513 К встановлено існування нової сполуки складу $\text{Ag}_2\text{SnAs}_6\text{Se}_{12}$, яка кристалізується в ПГ $R3m$ ($a=0,38124(2)$ нм, $c=3,9733(3)$ нм) та при 513 К перебуває у двофазних рівновагах із AgAsSe_2 , AgAs_3Se_5 , SnSe_2 та As_2Se_3 . Крім названих двофазних рівноваг, існують також $\text{Ag}_8\text{SnSe}_6 - \text{Ag}_3\text{AsSe}_3$, $\text{Ag}_8\text{SnSe}_6 - \text{AgAsSe}_2$ та $\text{Ag}_2\text{Se} - \text{AgAsSe}_2$.

У літературі [170] наведені відомості стосовно дослідження систем $\text{Ag}_2\text{Se} - \text{GeSe}_2 - \text{Sb}_2\text{Se}_3$ (рис. 1.17, в) та $\text{Ag}_2\text{Se} - \text{SnSe}_2 - \text{Sb}_2\text{Se}_3$ (рис. 1.17, г), зокрема,

побудовано ізотермічні перерізи діаграм фазових рівноваг цих квазіпотрійних систем при 570 К. У кожній системі існують подвійні рівноваги $\text{Ag}_8\text{Ge}(\text{Sn})\text{Se}_6 - \text{AgSbSe}_2$ та $\text{Ge}(\text{Sn})\text{Se}_2 - \text{AgSbSe}_2$, які триангулюють системи у твердому стані на три поля трифазних рівноваг. Граничні тверді розчини великої протяжності відсутні, крім AgSbSe_2 .

1.4. Структурні особливості бінарних і потрійних фаз квазіпотрійних систем

$\text{A}^{\text{I}}_2\text{S} - \text{B}^{\text{IV}}\text{S}_2 - \text{P}_2\text{S}_5 (\text{C}^{\text{V}}_2\text{S}_3)$, де $\text{A}^{\text{I}} - \text{Cu, Ag}$; $\text{B}^{\text{IV}} - \text{Ge, Sn}$; $\text{C}^{\text{V}} - \text{As, Sb}$

Тернарні халькогенідні сполуки і тверді розчини на їх основі – невичерпне джерело матеріалів із широким спектром фізико-хімічних властивостей, що зумовлює перспективність їх використання при виготовленні елементів для напівпровідникової ІЧ та лазерної техніки, сонячної енергетики [171-174]. Існує певна співзалежність між властивостями напівпровідникових сполук, числом і хімічною природою атомів, величиною міжатомних відстаней у кристалах. Шляхом варіації складу та будови сполук можна змінювати тип хімічного зв'язку, що спричинить зміну електрофізичних та оптичних властивостей. Так, зростання металічної складової хімічного зв'язку призводить до зменшення ширини забороненої зони речовини. Із збільшенням частки ковалентної складової зв'язку речовини зростає рухливість носіїв струму, у той же час, зростання іонної складової призводить до зворотнього впливу.

Характерною особливістю квазіпотрійних систем $\text{A}^{\text{I}}_2\text{S} - \text{B}^{\text{IV}}\text{S}_2 - \text{P}_2\text{S}_5 (\text{C}^{\text{V}}_2\text{S}_3)$, де $\text{A}^{\text{I}} - \text{Cu, Ag}$; $\text{B}^{\text{IV}} - \text{Ge, Sn}$; $\text{C}^{\text{V}} - \text{As, Sb}$ є утворення бінарних сполук з конгруентним характером плавлення. У подвійних системах сполуки складу $\text{B}^{\text{IV}}\text{S}_2$, $\text{C}^{\text{V}}_2\text{S}_3$ є найбільш стійкими. Вказані сульфідні відносяться до сполук, що характеризуються змішаним типом хімічного зв'язку – ковалентно-іонним. Для тернарних сполук, що утворюються в квазібінарних системах характерний ковалентно-іонний тип зв'язку. Це пояснюється наявністю у кристалічних структурах атомів різних елементів, які відрізняються значеннями електронегативностей, що спричиняє різну поляризацію хімічних зв'язків.

Вивчення типу хімічного зв'язку в речовинах та зміну властивостей можна здійснити на основі електронної будови атомів (йонів), що утворюють зв'язки, їх розмірних факторів, а також кристалохімічних характеристик відповідних сполук. За допомогою цих даних можна одержати інформацію про відносний вклад тієї чи іншої компоненти зв'язку. Деякі енергетичні характеристики складових атомів сполук, що утворюються в квазіпотрійних системах, наведено в табл. 1.7.

Таблиця 1.7.

Енергетичні характеристики атомів, які входять до складу
досліджуваних сполук

| Символ | Електронна будова атому | Електро негативність* | Радіуси, нм [175, 176] | | |
|--------|---|-----------------------|------------------------|------------|--------|
| | | | іонні | ковалентні | атомні |
| Cu | [Ar]3d ¹⁰ 4s ¹ | 1,9 | (+1) 0,098 | 0,117 | 0,128 |
| Ag | [Kr]4d ¹⁰ 5s ¹ | 1,9 | (+1) 0,113 | 0,134 | 0,144 |
| Ge | [Ar] 3d ¹⁰ 4s ² 4p ² | 1,8 | (+4) 0,044 | 0,122 | 0,139 |
| Sn | [Kr] 4d ¹⁰ 5s ² 5p ² | 1,8 | (+4) 0,067 | 0,141 | 0,158 |
| P | [Ne] 3s ² 3p ³ | 2,1 | (+5) 0,035 | 0,106 | 0,130 |
| As | [Ar] 3d ¹⁰ 4s ² 4p ³ | 2,0 | (+3) 0,069 | 0,120 | 0,148 |
| Sb | [Kr] 4d ¹⁰ 5s ² 5p ³ | 1,9 | (+3) 0,09 | 0,140 | 0,161 |
| S | [Ne] 3s ² 3p ⁴ | 2,5 | (-2) 0,182 | 0,102 | ... |

* – значення електронегативності за шкалою Полінга

Проаналізувавши електронну будову атомів, порівнявши значення їх електронегативностей можна зазначити, що Купрум, Аргентум і елементи V^{IV} та C^V у досліджуваних проміжних сполуках будуть виступати в ролі катіонів, а Сульфур – аніонів. Особливістю сполук із змішаними катіонами є конкуренція, що виникає між катіоноутворюючими атомами при взаємодії з атомами третього компонента.

У системах зв'язків A^I–B^{IV}–S, A^I–C^V–S, A^I–P–S, B^{IV}–P–S атоми більш електронегативних елементів (у даному випадку S) будуть конкурувати між собою у відтягуванні електронної густини від електропозитивних елементів – атомів металів A^I та B^{IV}. Виходячи із принципів стабільності заселення орбіталей металів електронами та насичуваності електронегативності атомів халькогену, можна очікувати, що зменшення іонності зв'язків A^I–S буде супроводжуватись відповідним підвищенням ковалентності транс-зв'язків B^{IV}–S, P–S, C^V–S. Цей

ефект повинен проявитись у зміні довжини та полярності зв'язків, що і буде визначати особливості будови досліджуваних двокатіонних тернарних сполук. Встановлення типу хімічного зв'язку базується на співставленні розрахункових відстаней (суми іонних та ковалентних радіусів складових компонентів зв'язку) і експериментальних (на основі даних кристалохімічних розрахунків).

Відомості про міжатомні відстані у бінарних Cu_2S , As_2S_3 , Sb_2S_3 , GeS_2 , SnS_2 , P_2S_5 та тернарних сульфідах, що утворюються в системах $\text{Cu}_2\text{S} - \text{Ge}(\text{Sn})\text{S}_2 - \text{P}_2\text{S}_5$ та $\text{Cu}_2\text{S} - \text{As}(\text{Sb})_2\text{S}_3 - \text{Ge}(\text{Sn})\text{S}_2$ наведено в Дод. Б, а в Дод. В подано їх графічну залежність.

Для купрум (I) сульфїду експериментально встановлена довжина зв'язку $\text{Cu} - \text{S}$ наближається до суми ковалентних радіусів Cu та S , що вказує на перевагу ковалентної складової. При переході від бінарних до тернарних сполук значення міжатомних відстаней $\text{Cu} - \text{S}$ майже не змінюються, зв'язок набуває більш ковалентної природи.

Для фосфор (V) сульфїду зв'язок $\text{P} - \text{S}$ менш поляризований, що свідчить про більший вклад ковалентної складової хімічного зв'язку. Проте, наявність іонів Cu^+ у тернарній фазі призводить до значної поляризації, що вказує на перевагу йонної складової. Щодо зв'язку $\text{As} - \text{S}$, то подвійна фаза має більш ковалентний характер, а в тернарних структурах в сполуках з високим вмістом Сульфуру, навпаки, зростає йонна складова. Для стибій (III) сульфїду експериментальні значення довжини зв'язку $\text{Sb} - \text{S}$ наближуються до суми йонних радіусів, що вказує на перевагу йонної складової. В той час, в тернарних сполуках при збільшенні вмісту Сульфуру зростає значно ковалентна складова.

Зв'язок $\text{Ge} - \text{S}$ має більший вклад ковалентної складової в бінарній GeS_2 фазі, проте в тернарних сполуках Cu_2GeS_3 , Cu_4GeS_4 експериментально встановлена довжина зв'язку $\text{Ge} - \text{S}$ наближається до суми йонних радіусів Ge та S , що вказує на перевагу йонної складової. Експериментальні значення довжини зв'язку $\text{Sn} - \text{S}$ для станум (IV) сульфїду наближуються до суми йонних радіусів, що вказує на перевагу йонної складової. При цьому для потрійних фаз йонна складова зростає в сполуках з більшим вмістом Сульфуру.

Відомості про міжатомні відстані у бінарних Ag_2S , As_2S_3 , Sb_2S_3 , GeS_2 , SnS_2 , P_2S_5 та тернарних сульфідах, що утворюються в системах $\text{Ag}_2\text{S} - \text{Ge}(\text{Sn})\text{S}_2 - \text{P}_2\text{S}_5$ та $\text{Ag}_2\text{S} - \text{As}(\text{Sb})_2\text{S}_3 - \text{Ge}(\text{Sn})\text{S}_2$ наведено в Дод. Б, а в Дод. В подано їх графічну залежність.

Аналіз міжатомних відстаней вказує на те, що довжина зв'язку $\text{Ag} - \text{S}$ наближається до суми йонних радіусів Ag^+ та S^{2-} в бінарній та тернарних структурах, тобто має йонну природу, яка для стибієвмісних сполук більш виражена порівняно з германієвмісними.

Зв'язок $\text{P} - \text{S}$ в бінарній P_2S_5 та тернарних сполуках має ковалентний характер за винятком Ag_7PS_6 . В той же час, зв'язок $\text{As} - \text{S}$ є з більшою ковалентною складовою в бінарній та потрійних структурах. Відносно зв'язку $\text{Sb} - \text{S}$, то для бінарної фази та тернарної сполуки еквімолярного складу AgSbS_2 властивий йонний характер, який для останньої значно переважає.

Зв'язок $\text{Ge} - \text{S}$ в структурі GeS_2 має більшу ковалентну складову, проте в потрійних структурах з меншим вмістом Сульфуру, навпаки, зростає йонна складова, наприклад, для Ag_2GeS_3 . Зв'язок $\text{Sn} - \text{S}$ є з більшою йонною складовою в бінарній фазі, проте в потрійній структурі довжина зв'язку зменшується, ковалентність переважає.

Для бінарних та тернарних сполук співставлення експериментально встановлених міжатомних відстаней $\{\text{Cu}, \text{Ag}, \text{As}, \text{Sb}, \text{Ge}, \text{Sn}, \text{P}\} - \text{S}$ із сумою ковалентних та йонних радіусів вказує на те, що наведені зв'язки носять змішаний характер – іонно-ковалентний. З усього вище сказаного слідує, що в системах $\text{Cu}(\text{Ag})_2\text{S} - \text{As}(\text{Sb})_2\text{S}_3 - \text{Ge}(\text{Sn})\text{S}_2$ можливе існування тетрарних фаз, в інших квазіпотрійних системах утворення тетрарних сполук мало ймовірно, окрім часткового заселення четвертого компонента в межах твердого розчину.

1.5. Склоутворення в досліджуваних халькогенідних системах

Структура та компонентний склад склоподібних сплавів є головними факторами, які визначають комплекс властивостей стекол. Відомості про структуру

скла, закономірності утворення структурних одиниць дозволять прогнозувати властивості стекел і межі склоутворення.

1.5.1. Структура склоподібних речовин систем $\{B^{IV}, C^V\} - \{S, Se\}$

Склоподібними речовинами вважаються всі аморфні тіла, що отримуються шляхом переохолодження розплаву незалежно від їх хімічного складу і температурної області затвердіння, і володіють в результаті поступового збільшення в'язкості механічними властивостями твердих тіл, причому процес переходу з рідкого стану в склоподібний є оборотним. Скло наділене якостями невизначених хімічних сполук з ізотропністю властивостей у макромасштабі та відсутністю певної точки плавлення, тобто, при підвищенні температури речовина, розм'якшуючись, переходить в рідкий стан поступово [177]. Особливість склоподібного стану – збереження ближнього порядку структури, тобто в межах 0,3-0,5 нм локальні атомні структури в кристалічних та аморфних станах збігаються [178].

Квазіпотрійні системи, що досліджуються, включають склоутворюючі речовини GeS_2 , SnS_2 , P_2S_5 , As_2S_3 , Sb_2S_3 , тобто можуть стати компонентами стекел, які здатні самотійно утворювати безперервну структуру скла. Здатність певної речовини виступати в ролі склоутворювача характеризується питомою склоутворюючою здатністю, яка рівна відношенню $\bar{n} \cdot \bar{k} / \bar{z}$, де k – кратність зв'язку в усередненій структурній одиниці; n – середнє квантове число ($n = \sum n_i \cdot \chi_i$, де n_i – головне квантове число i -го валентного електрона, χ_i – атомна частка елемента в формульній одиниці); z – середній заряд ядра ($z = \sum z_i \cdot \chi_i$, де z_i – заряд ядра i -го елемента) [179]. Ця величина повинна бути в межах $0,09 < \bar{n} \cdot \bar{k} / \bar{z} < 0,36$. Наведені бінарні халькогеніди можуть виступати склоутворювачами, оскільки, значення питомої склоутворюючої здатності для GeS_2 становить 0,192; SnS_2 – 0,1504; P_2S_5 – 0,2726; As_2S_3 – 0,219; Sb_2S_3 – 0,1726.

Для опису структури халькогенідних склоподібних напівпровідників найчастіше використовують сіткову модель, оскільки, згідно [180], вона найкраще відображає структуру скла. Як відомо [180-182] існує дві основні структури:

випадкової ковалентної сітки (пояснює розподіл хімічних зв'язків статистично) та хімічно-впорядкованої сітки (трактує гетерополярні хімічні зв'язки).

Згідно з роботою [183], матриця стекол бінарних систем $C^V - X$ ($C^V - As, Sb; X - S, Se$) побудована переважно з пірамідальних молекул $C^V X_{3/2}$, які зв'язані між собою подвійно координованими атомами халькогену. Також наявні структурні фрагменти з гомополярними зв'язками $C^V - C^V, X - X$. При цьому концентрація таких структурних частинок зростає при відхиленні складу скла від стехіометричного. Крім вище описаного, матриця стекол має значну кількість дефектів: дефекти неправильної атомної координації (пов'язані зі зміною валентності атомів) та неправильних зв'язків, що значно впливає на густину електронних станів [180].

У випадку стекол на основі Ge переважає тривимірний шароподібний каркас, а на основі As – двовимірний. Це впливає на властивості, зокрема, твердість і температуру склування, які більші для складів стекол на основі Ge [178]. Структура GeS_2 складається з тетраедрів GeS_4 , які з'єднані вершинами, а склоподібного As_2S_3 – з пірамідальних угруповань $AsS_{3/2}$. Матриця скла As_2S_3 містить, крім цього, структурні фрагменти з «неправильними» зв'язками $As - As, S - S$, що сприяють розпушуванню остову стекол. В структурі Sb_2S_3 атоми розташовані в гофрованих шарах [181]. Сульфід фосфору P_2S_5 має таку ж структуру, як P_4O_{10} , тобто складається з тетраедрів $[PO_4]$. Проте, для нього не характерна модифікація, яка характеризується сітчастою структурою, як в орторомбичній чи тетрагональній P_2O_5 [184].

1.5.2. Склоутворення в системах $\{Ge, Sn\} - S, \{P, As, Sb\} - S$

Межі області склоутворення в системі $Ge - S$ описані в роботі [185], вона знаходиться в інтервалі 28-37 ат. % Ge. Інші автори [186] отримали скло стехіометричного складу GeS_2 шляхом загартування на повітрі від 1273 К, а також вказують на існування обмеженої області утворення стекол від 0 до 45 ат. % Ge. В роботах [187, 188], застосувавши більш жорсткий гарт (від 1273 К на повітрі або у

воду), авторами встановлено дві області склоутворення: перша знаходиться в межах складів $\text{GeS}_{1,21}$ – $\text{GeS}_{1,5}$, друга – від GeS_2 до GeS_9 . В роботі [189] повідомляється, що дослідники, застосувавши гарт від 1170-1370 К (швидкість охолодження досягала 100 К/с) у воду кімнатної температури, об'єднати дві області в одну. Цим методом одержані стекла до складу $\text{GeS}_{1,1}$. Склоподібний халькогенід GeS_2 отримували загартуванням від 1273 К на повітрі [32]. Сульфід GeS_2 використовують для оптичних елементів технологічних CO_2 лазерів [190]. Авторами роботи [191] досліджена фоточутливість скла GeS_2 у відповідь на фемтосекундне опромінення. Встановлено, що для хвилеводів, виготовлених із GeS_2 , значно нижчі втрати та більший контроль над формою хвилеводів досягаються за допомогою багатоканального виготовлення.

В доступних літературних джерелах відсутні відомості про область склоутворення в системі Sn – S. Сульфід SnS_2 у склоподібному стані не отримано, проте його можна вважати склоутворювачем. В роботі [190] автори повідомляють, що халькогеніди олова мають практичне застосування. Зокрема, є матеріалами для термоелектричних генераторів (SnTe); фоторезисторів (SnS , SnS_2 , SnSe), фотодіодів (SnS , SnSe), перемикачів у запам'ятовуючих пристроях EOM (SnS_2 , SnSe_2). Станум дисульфід може використовуватись як пігмент, імітатор золота, для «позолочення» дерева, гіпсу.

У системі P – S область склоутворення обмежується складами від елементарної сірки до 40 ат. % P [24]. В роботі [192] стекла утворюються в інтервалі концентрацій 5-25 ат. % P, при цьому максимальна температура синтезу становила 673-723 К. Автори [193] повідомляють, що температура склування, визначена методом ДТА, збільшується лінійно від 298 К до 383 К при збільшенні вмісту Фосфору. Стекла в системі P – S легко гідролізуються вологою повітря [24].

Склоутворення в бінарній системі As – S вивчалось багатьма авторами, але інформація щодо концентраційних меж областей склоутворення є неоднозначною. В роботах [194, 195] повідомляється, що бінарні сполуки Арсену можуть існувати як в кристалічному так і в аморфному, склоподібному стані. Для стекел складів As – S характерна широка область склоутворення, яка простягається від 5,4 до 45 ат. % As

[196]. Синтез проводили в закритих кришкою тиглях в інертній атмосфері. Сплави повільно охолоджували в режимі вимкненої печі від максимальної температури синтезу. Згідно даних Мюллера [197], в результаті синтезу із простих речовин при 1173 К отримують стекла в інтервалі концентрацій 5-15 ат. % As, проте вони розшаровуються. Інші дослідники [198] запропонували синтез із сульфїду арсену As_2S_3 та сірки, що дало змогу при значно нижчій температурі (773 К) отримати однорідні стекла. Використовуючи дію високих тисків (30-90 кбар) при температурах вищих 473 К з наступним різким загартуванням стекел, область склоутворення вдалось розширити від 45 до 70 ат. % As. Грубі вказує на існування в системі As – S області склоутворення в інтервалі концентрацій 51-66 ат. % As. Стекла отримували методом вакуумного синтезу, максимальна температура синтезу на 573-673 К вища температури ліквідуса відповідних сплавів, з наступним гартуванням розплаву в холодну воду. В роботі [199] були досліджені нелінійно-оптичні властивості стекел As_2S_3 . Встановлено, що значення нелінійної сприйнятливості третього порядку дорівнює $2,2 \cdot 10^{-12}$, що у 100 разів вище, ніж для кварцового скла. Тому є можливість використання халькогенідних стекел як активних елементів у пристроях виключно оптичного перемикування.

Результати дослідження області склоутворення в системі Sb – S описані в роботі [200], проте умови отримання не приводять. Дембовський [201] наводить виключно складність отримання Sb_2S_3 в склоподібному стані навіть при загартування в рідкий азот. Інші дослідження в цій галузі показують отримання аморфної оранжево-червоної модифікації Sb_2S_3 гідрохімічним способом, шляхом осадження солей Sb^{3+} сірководнем із розчину [202]. В роботі [203] сульфід стибію Sb_2S_3 в склоподібному стані в кількості 1,5-2 г отримав Мелех шляхом загартовування розплаву в льодяну воду зі швидкістю охолодження 230-250 К/с. Інші дослідники в цій галузі отримали скло складу $Sb_{33.3}S_{66.7}$ методом загартування з розплаву з використанням вакуумно запаяної ампули з SiO_2 . Температура склування скла $Sb_{33.3}S_{66.7}$ становила 436 К [204].

1.5.3. Склоутворення в системах $\text{Ag}_2\text{S} - \{\text{P}_2\text{S}_5, \text{GeS}_2, \text{Sb}_2\text{S}_3\}$

Дослідження склоутворення в квазібінарній системі $\text{Ag}_2\text{S} - \text{P}_2\text{S}_5$ проводились авторами [24, 205]. Згідно роботи [205], стекла існують в межах 45-65 мол. % Ag_2S при загартуванні їх в холодну воду від 1173 К. Область склоутворення в системі $\text{Ag}_2\text{S} - \text{GeS}_2$ згідно даних робіт [206-208], простягається від 45-50 до 100 мол. % GeS_2 . Автори [208] вказують про складність отримання в склоподібному стані сполуки $\text{Ag}_{10}\text{Ge}_3\text{S}_{11}$. Однією з причин є відсутність структурно-хімічної основи у вигляді сітки різним чином з'єднаних тетраедрів $[\text{GeS}_4]$. Натомість, розчленування структурної сітки при збільшенні вмісту срібла сприяє значному зростанню іонної провідності, як це є у випадку Ag_8GeS_6 . Згідно даних роботи [54], сполука Ag_8GeS_6 має змішану іонно-електронну провідність при 300 К і переходить у суперіонний стан лише при переході у ВТ-модифікацію, що характерно для більшості сполук родини аргіродитів. Наявність значної кількості дефектних позицій і значною мірою розшита структурна сітка створюють сприятливі умови для міграції іонів і можуть бути причиною високої іонної провідності по Ag^+ -іонах у сполуці $\text{Ag}_{10}\text{Ge}_3\text{S}_{11}$ уже при кімнатній температурі [24]. Згідно даних роботи [209] структурно-невпорядковані сплави системи $\text{Ag} - \text{Ge} - \text{S}$ є важливим матеріалом для практичного використання. А саме, масивне скло складів частини концентраційного простору $\text{Ag}_2\text{S} - \text{GeS} - \text{GeS}_2$ за значеннями питомої електропровідності та числом переносу катіонів срібла придатне для використання в ролі іоноселективних мембран в малогабаритних джерелах живлення. В системі $\text{Ag}_2\text{S} - \text{Sb}_2\text{S}_3$ авторами [210] виявлено дві області склоутворення: одна від 0 до 70 мол. % Sb_2S_3 , інша – від 10 мол. % до 40 мол. % Sb_2S_3 . Речовини, які було отримано в склоподібному стані, нагрівалися до температури 973 К в атмосфері аргону.

1.5.4. Склоутворення в системах $\text{GeS}_2 - \{\text{P}_2\text{S}_5, \text{As}_2\text{S}_3, \text{Sb}_2\text{S}_3\}$

Інформація про межі області склоутворення в системі $\text{GeS}_2 - \text{P}_2\text{S}_5$ є неоднозначною. Згідно [211], стекла існують в повному концентраційному інтервалі

при загартуванні від 1273 К. Автори роботи [212] вказують межі існування стекол від 100 до 25 мол. % GeS_2 . Стекла з великим вмістом фосфору легко гідролізують під дією вологи повітря.

Згідно [198] область склоутворення в системі $\text{GeS}_2 - \text{As}_2\text{S}_3$ знаходиться в межах 0-62,5 мол. % GeS_2 , при цьому максимальна температура синтезу становила 773 К для зразків збагачених GeS_2 .

Система $\text{Ge} - \text{Sb} - \text{S}$ привертає увагу дослідників, оскільки, має велику область склоутворення, яка витягнута вздовж квазібінарного перерізу $\text{GeS}_2 - \text{Sb}_2\text{S}_3$ [24], та гнучкі термічні властивості. Це пояснюється тим, що існує велика відмінність у зв'язках і розташуванні між пірамідальними SbS_3 та тетраедричними GeS_4 одиницями [213]. Автори [24] отримували стекла методом вакуумного синтезу з витримкою при температурі 923-1173 К протягом 4-12 год. із загартуванням на повітря або у воду. Встановлено, що ці стекла є стійкі на повітрі. Стекла, які утворюються в системі $\text{GeS}_2 - \text{Sb}_2\text{S}_3$ завдяки своїм оптичним властивостям, є одними з найбільш перспективних матеріалів для застосування в ІЧ-області. Так в роботі [213] автори дослідили оптичні властивості стекол складу $(100-x)\text{GeS}_2 - x\text{Sb}_2\text{S}_3$ ($x=0-90$). Встановили, що зі збільшенням вмісту Sb_2S_3 значення ширини забороненої зони зменшується від 2,70 до 1,67 еВ, а лінійний показник заломлення збільшується від 2,1188 до 2,4458. В роботі [214] встановлено, що взаємодія Sb_2S_3 з елементним германієм призводить до утворення композитів типу скло-нанокристал. Тонкоплівкове покриття, одержане із зразка еквімолярного складу системи $\text{Sb}_2\text{S}_3 - \text{Ge}$, відзначається значно вищою механічною міцністю порівняно із Sb_2S_3 та високою оптичною прозорістю (коефіцієнт розсіювання 0,02-0,03 %).

1.5.5. Квазіпотрійні системи $\text{A}^{\text{I}}_2\text{X} - \text{B}^{\text{IV}}\text{X}_2 - \text{C}^{\text{V}}_2\text{X}_3$, де $\text{A}^{\text{I}} - \text{Cu, Ag}$;

$\text{B}^{\text{IV}} - \text{Ge, Sn}$; $\text{C}^{\text{V}} - \text{As, Sb}$; $\text{X} - \text{S, Se}$

Відомості про склоутворення та властивості в аналогічних селеновмісних квазіпотрійних системах типу $\text{A}^{\text{I}}_2\text{Se} - \text{B}^{\text{IV}}\text{Se}_2 - \text{As}_2\text{Se}_3$ ($\text{A}^{\text{I}} - \text{Cu, Ag}$; $\text{B}^{\text{IV}} - \text{Ge, Sn}$) наведено в роботі [215]. Стекла отримували при загартуванні від 1073 К. Згідно

даних цієї роботи, область склоутворення в квазіпотрійній системі $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{GeSe}_2 - \text{As}_2\text{Se}_3$ прилягає до квазіподвійної системи $\text{GeSe}_2 - \text{As}_2\text{Se}_3$, суттєво розширюючись при зростанні вмісту As_2Se_3 . При вмісті As_2Se_3 0-45 мол. % область склоутворення паралельна до сторони $\text{GeSe}_2 - \text{As}_2\text{Se}_3$, вміст Cu_2Se при цьому менше 10 мол. %. При 60-100 мол. % As_2Se_3 максимальний вміст Cu_2Se досягає 35 мол. %. Области склоутворення в квазіпотрійних системах $\text{Cu}(\text{Ag})_2\text{Se} - \text{SnSe}_2 - \text{As}_2\text{Se}_3$ зосереджені в куті біля As_2Se_3 і є меншими в порівнянні з аналогічними германій-вмісними, що пов'язано з посиленням металічної складової хімічного зв'язку при заміні германій диселеніду на станум диселенід. На бічних сторонах склоутворення в інтервалі: 0-55 мол. % SnSe_2 для системи $\text{SnSe}_2 - \text{As}_2\text{Se}_3$, 0-35 мол. % Cu_2Se для системи $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{As}_2\text{Se}_3$, 0-30 мол. % Ag_2Se для системи $\text{Ag}_2\text{Se} - \text{As}_2\text{Se}_3$. Для стекол цих систем було визначено характеристичні температури розм'якшення, кристалізації та плавлення, на їх основі розрахована приведена температура склування ($T_{gr} = T_g/T_m$), за якою визначають схильність сплавів до склоутворення. Для більшості зразків T_{gr} має значення 0,64-0,7, що вказує на високу здатність сплавів до склоутворення. Для стекол системи $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{GeSe}_2 - \text{As}_2\text{Se}_3$ було досліджено спектри оптичного поглинання, оцінено їх ширину забороненої зони E_g при температурі 292 К. Встановлено, що значення E_g зростає зі збільшенням вмісту GeSe_2 , проте зі збільшенням температури ширина забороненої зони зменшується. Стекла системи $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{GeSe}_2 - \text{As}_2\text{Se}_3$ можна використовувати як матеріали для генерації третьої гармоніки. З огляду на вище зазначені відомості про характер склоутворення та властивості матеріалу, дослідження систем $\text{Cu}(\text{Ag})_2\text{S} - \text{Ge}(\text{Sn})\text{S}_2 - \{\text{As}(\text{Sb})_2\text{S}_3, \text{P}_2\text{S}_5\}$ є перспективним, тому що у цих системах є можливим утворення значних областей зі скломатеріалами, що дозволяє не лише урізноманітнити структурні елементи, а й працювати над керуванням матеріал-властивість у заданому порядку.

1.6. Висновки з літературного огляду

Характер взаємодії у подвійних системах $\{\text{Cu}, \text{Ag}\} - \text{S}$, $\{\text{Ge}, \text{Sn}\} - \text{S}$, $\{\text{P}, \text{As}, \text{Sb}\} - \text{S}$, в яких утворюються вихідні сполуки, відомий. Сполуки Cu_2S , Ag_2S ,

GeS_2 , SnS_2 , P_2S_5 , As_2S_3 , Sb_2S_3 мають конгруентний тип плавлення, мають вузькі області гомогенності та володіють цінними фізичними властивостями, тому можуть бути вихідними компонентами квазіпотрійних систем.

Системи $\text{A}^{\text{I}}_2\text{S} - \text{B}^{\text{IV}}\text{S}_2$, $\text{A}^{\text{I}}_2\text{S} - \text{C}^{\text{V}}_2\text{S}_3$, $\text{A}^{\text{I}}_2\text{S} - \text{P}_2\text{S}_5$ та $\text{B}^{\text{IV}}\text{S}_2 - \text{P}_2\text{S}_5$ ($\text{C}^{\text{V}}_2\text{S}_3$) ($\text{A}^{\text{I}} - \text{Cu}$, Ag ; $\text{B}^{\text{IV}} - \text{Ge}$, Sn ; $\text{C}^{\text{V}} - \text{As}$, Sb) є квазібінарними і можуть бути обмежувачами в квазіпотрійних системах. В них за участю за участю одновалентних Cu та Ag утворюється значна кількість сполук, деякі не відображені в літературних джерелах, що описують взаємодію $\text{Cu}(\text{Ag})_2\text{S}$ з P_2S_5 , $\text{As}(\text{Sb})_2\text{S}_2$ та $\text{Ge}(\text{Sn})\text{S}_2$. В цих системах найбільшу зацікавленість проявляється до таких сполук як $\text{A}^{\text{I}}_8\text{B}^{\text{IV}}\text{S}_6$ та $\text{A}^{\text{I}}_2\text{B}^{\text{IV}}\text{S}_3$, які завдяки своїм оптичним та електричним властивостям можуть використовуватись як матеріали електронної техніки та фотоелектричних елементів. В доступних літературних джерелах не виявлено взаємодії по перерізах $\text{SnS}_2 - \text{P}_2\text{S}_5$, $\text{SnS}_2 - \text{As}_2\text{S}_3$. Однак, в потрійній системі $\text{Sn} - \text{P} - \text{S}$, що частково вивчалася, утворюються сполуки $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$, $\text{Sn}_3\text{P}_2\text{S}_8$, $\text{Sn}_3\text{P}_4\text{S}_{13}$, які не потрапляють на переріз $\text{SnS}_2 - \text{P}_2\text{S}_5$. Тому є імовірність, що цей переріз не квазібінарний.

В фосфоровмісних системах $\text{Cu}(\text{Ag})_2\text{S} - \text{Ge}(\text{Sn})\text{S}_2 - \text{P}_2\text{S}_5$ утворюються сполуки $\text{Cu}(\text{Ag})_7\text{PS}_6$ зі структурою аргіродиту, які завдяки цінним фізико-хімічним і електрофізичним властивостям вже знайшли широке застосування. Тому перспективним є вивчення систем за участю цих сполук. В системі $\text{Cu}_2\text{S} - \text{P}_2\text{S}_5$ суперечливим є характер утворення сполуки Cu_7PS_6 та існування фази CuPS_3 .

Характер фізико-хімічної взаємодії у квазіпотрійних системах $\text{Cu}(\text{Ag})_2\text{Se} - \text{Ge}(\text{Sn})\text{Se}_2 - \text{As}(\text{Sb})_2\text{Se}_3$ вивчений. Відомо про утворення тетравної сполуки $\text{Ag}_2\text{SnAs}_6\text{Se}_{12}$.

Квазіпотрійні системи, що досліджуються, включають склоутворюючі речовини GeS_2 , SnS_2 , P_2S_5 , As_2S_3 , Sb_2S_3 , тобто можуть стати компонентами стекел, які здатні самостійно утворювати безперервну структуру скла. Дослідження систем в метастабільному стані в теперішній час є перспективним, оскільки, халькогенідні стекла завдяки широким областям прозорості, цінним оптичним властивостям, хімічній стійкості знаходять застосування в ІЧ-оптиці, оптоелектроніці, телекомунікаційних пристроях, лазерній техніці тощо.

Оскільки, дослідження взаємодії у квазіпотрійних системах $A^I_2S - B^{IV}S_2 - P_2S_5 (C^V_2S_3)$ не проводилось, то вивчення цих систем у стабільному та метастабільному станах і фізико-хімічних властивостей проміжних фаз, що в них утворюються, є актуальним напрямком дослідження.

РОЗДІЛ 2. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА

У даному розділі описано методики синтезу сплавів для вивчення фазового простору багатоелементних систем, встановлення області склоутворення, а також для дослідження фізичних властивостей стекол. Охарактеризовано фізико-хімічні методи досліджень зразків.

2.1. Характеристика вихідних речовин та методів синтезу

Для синтезу зразків використовували прості речовини та сполуки високого ступеня чистоти: Cu (99,99 мас. %); Ag (99,99 мас. %); Ge (ГМО-1); Sn (99,999 мас. %); Р червоний (99,998 мас. %); Sb (99,998 мас. %); Er, Nd – 99,9 мас. % РЗМ; S (99,997 мас. %) та попередньо синтезований As_2S_3 (As – 99,998 мас. %).

Зважування розрахованих кількостей вихідних речовин проводили на терезах ВЛА-200 з точністю до $\pm 0,00005$ г. Загальна маса шихти становила 0,8-2,0 г. Для синтезу використовували контейнери, які були виготовлені з кварцових трубок діаметром 8-10 мм і товщиною стінки 1,5-2 мм. Шихту поміщали у кварцові ампули за допомогою калькової лійки для запобігання запилення верхньої частини контейнера. Контейнери вакуумували до залишкового тиску $1,33 \cdot 10^{-2}$ Па та запаювали на киснево-газовому пальнику.

Синтез полікристалічних зразків проводили прямим однотемпературним методом у печах шахтного типу СШОЛ із системою регулювання і підтримки температури. Сполуки отримано синтезом з розплаву наступним режимом: нагрів до температури 670 К зі швидкістю 20 К/год, витримка впродовж доби; наступний нагрів до максимальної – 1170 К зі швидкістю 20 К/год. Після 6 год витримки, температуру поступово знижували (~ 10 К/год) до 500 К. При цій температурі проводили відпал зразків протягом 500 год, далі сплави охолоджували в режимі виключеної печі.

Склоподібні зразки отримано в печах типу МП-52 з програмованим регулятором температури ПР-03 (Pt/Pt-Rh термопара, термокомпенсація холодного спаю). Спочатку проводили нагрів до 670 К зі швидкістю 30 К/год, витримка протягом 24 год, а потім до максимальної температури 1173 К, витримка протягом 10 год. Після чого ампули з розплавом гартували у розчин натрій хлориду з подрібненим льодом, щоб по можливості зберегти структуру скла. Для запобігання розбризкування розплаву в процесі гартування, а також для зменшення втрат на конденсацію парової фази стінками ампул використовували термостатування їх шнуровим азбестом. Синтезовані зразки легко видалялися з контейнера, їх взаємодії з матеріалом контейнера не спостерігали.

Синтез склоразків для дослідження люмінесцентних властивостей проводили у два етапи. Спочатку готували сплави необхідного складу. Шихту нагрівали до 670 К зі швидкістю 20 К/год, витримка протягом 48 год, наступний нагрів до максимальної температури 1173 К, витримка протягом 10 год та наступне охолодження в режимі вимкненої печі. Отримані сплави перетирали в агатовій ступці до порошкоподібного стану, порошок загрузали у кварцові ампули діаметром 10 мм, вакуумували до тиску 10^{-2} Па та запаювали. Далі проводили нагрів зразків до 670 К зі швидкістю 30 К/год, витримка протягом 24 год, а потім до максимальної температури 1173 К, витримка протягом 10 год. Після чого ампули з розплавом загартували у розчин натрій хлориду з подрібненим льодом.

2.2. Методи фізико-хімічного аналізу

2.2.1. Рентгенівські методи дослідження

Рентгенівський фазовий аналіз дає змогу встановити області існування фаз та побудувати діаграми фазових рівноваг. Порошкові рентгенограми отримували з використанням дифрактометра ДРОН 4-13 ($\text{CuK}\alpha$ -випромінювання) [216] з наступними параметрами: діапазон кутів $10^\circ \leq 2\theta \leq 90^\circ$ ($10^\circ \leq 2\theta \leq 60^\circ$ для склоподібних сплавів), крок – $0,05^\circ$, час експозиції в кожній точці – 5 с (для склоподібних

сплавів – 4 с). Для приготування зразка для зйомки речовину старанно розтирали в агатовій ступці до сипкої маси. Змастивши гліцерином круглу скляну кювету, нанесли порошок таким чином, щоб поверхня зразка була рівною і співпадала з верхнім краєм кювети.

Для проведення фазового аналізу використовували пакет програм FullProf [217]. Для встановлення фазових рівноваг отримані порошкограми зразків порівнювали між собою, з еталонними та теоретично розрахованими дифрактограмами бінарних та тернарних сполук. По дифрактограмах, одержаних у кроковому режимі зйомки, також уточнювали параметри елементарної комірки та координати атомів. Для встановлення параметрів елементарних ґраток користувалися програмою PDWin-2 [218].

Склоподібний стан сплавів також контролювався за допомогою РФА. На дифрактограмах склоподібних зразків спостерігалася характерна для аморфних речовин широка дифузна смуга – «аморфне гало», що свідчить про відсутність дальнього порядку в структурі сплаву [219].

Розшифрування і уточнення кристалічної структури твердих розчинів методом порошку проводились за масивами експериментальних інтенсивностей інтерференційних відбиттів, які отримували в інтервалі кутів $10^\circ \leq 2\theta \leq 100^\circ$, крок зйомки $0,05^\circ$, експозиція в кожній точці 10-20 с. Використовуючи пакет програм DBWS-9807 [220] та WinCSD [221], по дофрактограмах, уточнювали параметри елементарної комірки та координати атомів, ізотропні температурні поправки, коефіцієнти заповнення атомами правильних систем точок, а також розраховували теоретичні інтенсивності з алгоритмом обрахунку Рітвельда. Поправки на теплові коливання при визначенні структурних факторів здійснювались за формулою:

$$\tau = \exp \{ - B_i (\sin \theta / \lambda)^2 \},$$

де B_i – параметр ізотропного теплового коливання атома; θ – кут дифракції; λ – довжина хвилі (нм).

Достовірність обрахунку кристалічної структури оцінювали за величиною R-фактора:

$$R_I = \frac{\sum |I_{\text{спост.}} - I_{\text{розн.}}|}{\sum I_{\text{спост.}}} - \text{Бреггівський фактор розбіжності};$$

$$R_P = \frac{\sum |I_{\text{спост.,}i} - I_{\text{розн.,}i}|}{\sum I_{\text{спост.,}i}} - \text{профільний фактор розбіжності};$$

$$R_{\text{вп}} = \frac{\sum w_i |I_{\text{спост.,}i} - I_{\text{розн.,}i}|}{\sum w_i I_{\text{спост.,}i}} - \text{зважений профільний фактор розбіжності},$$

де $I_{\text{спост.}}$ та $I_{\text{розн.}}$ – спостережувані та розраховані інтенсивності рефлексів; $I_{\text{спост.,}i}$ та $I_{\text{розн.,}i}$ – спостережувана та розрахована інтенсивність в i -точці; w_i – ваговий коефіцієнт, $w_i = 1/\sigma^2(I_{\text{спост.,}i})$.

Результати вважалися достовірними при показнику $R < 0,10$ [222].

2.2.2. Диференційно-термічний аналіз

Метод диференційно-термічного аналізу дозволяє вивчити характер фазових перетворень, а також побудувати діаграму стану в координатах – температура-склад. Цей метод базується на автоматичній реєстрації різниці між температурами перетворень досліджуваної речовини та еталону. Вихідні бінарні сполуки, проміжні зразки та отримані стекла досліджували на дериватографі системи Паулік-Паулік-Ердеї з використанням комбінованої Pt/Pt-Rh термопари для контролю температури та на установці, яка складалася з печі із регульованим нагрівом «Термодент-03» фірми НТФ Прогрет, блоку підсилення сигналу термопари (Pt/Pt-Rh термопара). Розтерті в порошок зразки масою 1,5 г завантажували у контейнери, які вакуумували до $1,33 \cdot 10^{-2}$ Па і запаювали. Як еталон використовували попередньо прожарений протягом 10 год при 1170 К алюміній оксид. У ролі реперних речовин використовували In, Sn, Bi, Cd, Zn, Te, Sb, Ag, Cu (чистотою не менше 99,99 ат. %) та NaCl. Рівномірне нагрівання печі здійснювалося програмним управлінням зі швидкістю 10 К/хв, охолодження – в інерційному режимі. Максимальна температура нагріву становила не більше 1500 К.

2.2.3. Мікроструктурний аналіз

Дослідження мікроструктури виконували згідно методики, наведеної в [223] на мікротвердометрі Leica VMHT Auto з максимальним збільшенням $\times 3811$ [224]. Шліфи для мікроструктурного аналізу готувались шляхом шліфування та полірування. Шліфування здійснювалось поетапно: спочатку на дрібнозернистих шліф-порошках, а далі на склі, використовуючи абразивні порошки М-20 та М-7, змочені гліцеролом. Полірування проводили алмазними пастами із послідовним зменшенням зернистості абразиву від 0,1 мкм до 0,03 мкм. Поліровані шліфи промивались великою кількістю води та знежирювались ацетоном.

2.3. Електронно-мікроскопічні дослідження

За допомогою спектральних методів – скануючої електронної мікроскопії та енергодисперсійної рентгенівської спектроскопії визначено морфологію сплавів, їх якісний та кількісний склад. Сем-зображення отримано за допомогою електронного мікроскопа Tescan Vega3 LMU із системою Oxford Instruments Aztec ONE, детектор X-Max^N20 [225]. Сканування поверхні зразків здійснювалося за допомогою електронного пучка з енергією електронів 200- 30000 еВ. Діапазон зміни збільшення зображення 800 x-2.00 kx при роздільній здатності близько 3-8 нм. Цей же прилад було використано для проведення Xпроменевого енергодисперсійного аналізу для визначення поверхневого складу досліджуваних зразків.

2.4. Дослідження фізичних властивостей стекол

2.4.1. Вимірювання оптичних властивостей

Положення та форма краю фундаментального поглинання – один з основних чинників, які визначають електричні, оптичні, фотоелектричні й інші властивості склоподібних сплавів. Дослідження спектрів оптичного поглинання для великої

області склоутворення є потужним інструментом із вивчення електронної структури склоподібних напівпровідників та для прогнозування фізичних властивостей скла.

У більшості аморфних середовищ спектри оптичного поглинання, виміряні на короткохвильовому краю ділянки пропускання, характеризуються наявністю протяжного експоненціального хвоста коефіцієнта поглинання, спектрально-температурна поведінка якого описується правилом Урбаха [226]. Згідно з ним параметр Δ в правилі Урбаха, який визначає розмиття й нахил краю фундаментального поглинання, для скла не залежить від температури.

$$\alpha(\nu) = \alpha_0 \exp\left(-\frac{E_0 - h\nu}{\Delta}\right),$$

Параметр Δ приймає в обох системах великі значення ($\Delta \gg kT$) та характеризує ступінь статичного безладу, викликаного випадковими флуктуаціями складу скла (композиційний безлад), структури, спотвореннями міжатомних зв'язків, їх довжин та орієнтації, топологічним безладом [226].

Спектральний розподіл коефіцієнта пропускання вимірювали при кімнатній температурі за допомогою монохроматора МДР-208 в діапазоні довжин хвиль 360–1100 нм з використанням неполяризованого світла (рис. 2.1).

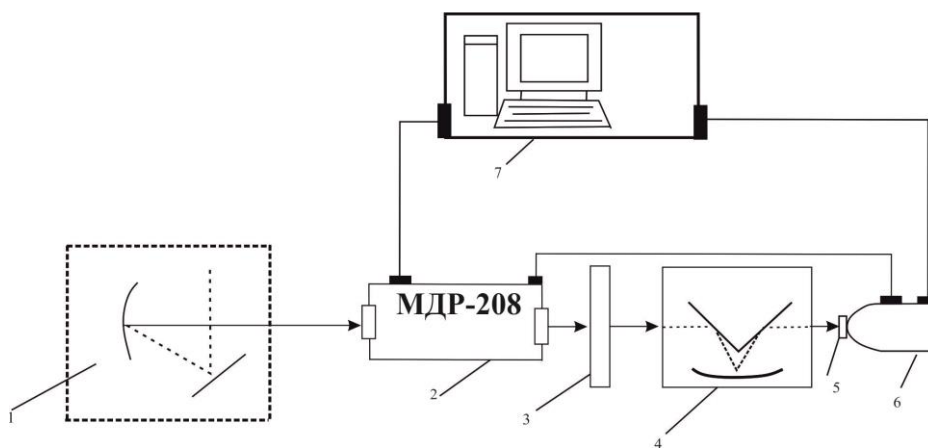


Рис. 2.1. Схема установки для дослідження спектрів оптичного поглинання (1 – лампа розжарення із фокусуючим коліматором; 2 – монохроматор МДР-208; 3 – модулятор; 4 – дзеркальний конденсор; 5 – зразок; 6 – фотоприймач на основі кремнію; 7 – комп'ютер)

З джерела світла, через дзеркальний конденсор світло потрапляє в монохроматор. З вихідної щілини монохроматора промінь фокусується дзеркальним конденсором та потрапляє на зразок, який кріпиться перед фотоприймачем. З допомогою АЦП перетворювача аналоговий сигнал із фотоприймача перетворюється в цифровий і вводиться виводиться на монітор комп'ютера за допомогою програми "Монохроматор".

Для оптичних вимірювань використовувалися зразки з плоскопаралельними поверхнями, товщиною 0,06-0,1 мм. Оптичні параметри визначаються не тільки чистотою матеріалу, а і його текстурою. Тому обробка поверхні зразків проводилась методом механічної шліфовки з використання алмазних паст різної зернистості. Наступним етапом було обезжирювання поверхні в киплячому тетрахлорметані з послідовним промиванням в дистильованій воді і ацетоні; травлення в розведеній нітратній кислоті; хімічна поліровка в травнику на основі хлоридної кислоти.

2.4.2. Дослідження спектрів фотолюмінесценції

Вимірювання спектрів фотолюмінесценції здійснювалось на установці, схема якої представлена на рис. 2.2.

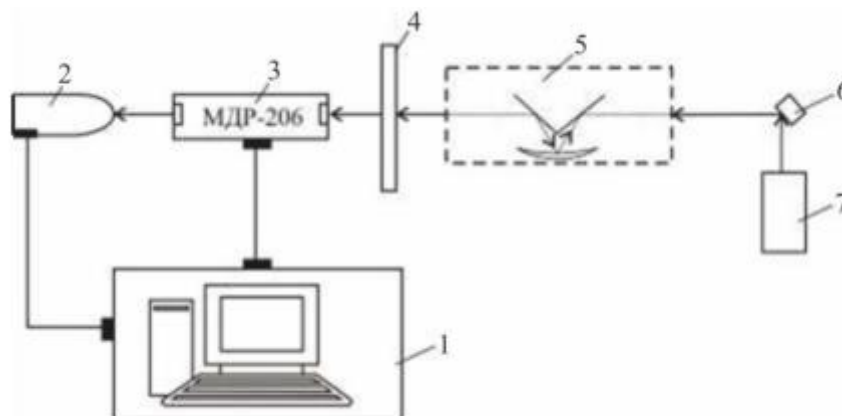


Рис. 2.2. Схема установки для дослідження спектрів фотолюмінесценції

(1 – комп'ютер; 2 – фотоприймач; 3 – монохроматор; 4 – модулятор;
5 – дзеркальний конденсор; 6 – зразок; 7 – діодний лазер)

Люмінесцентні характеристики було одержано з використанням монохроматора МДР-206 за кімнатної температури. Приймання сигналу проводилось фотоприймачем на основі плумбум (II) сульфідом (для 1000-2000 нм). Як джерело збудження фотолюмінесценції був використаний діодний лазер потужністю 400 мВт ($\lambda_{\text{макс}}=805$ нм). Приймання сигналу фотолюмінесценції проводили з тієї ж сторони поверхні зразка, що і збудження. Склизразки, які використовували для дослідження спектрів поглинання, готувались у вигляді плоскопаралельних пластин товщиною 1 мм з наступним поліруванням алмазною пастою із зернистістю ~ 1 мкм.

Промінь з діодного лазера потрапляє на зразок, далі фокусується дзеркальним конденсором на монохроматор, звідки промінь потрапляє на фотоприймач. Аналоговий сигнал за допомогою аналого-цифрового перетворювача перетворюється в цифровий і програмою «Монохроматор» відображається на комп'ютері.

РОЗДІЛ 3. ФАЗОВІ РІВНОВАГИ У СИСТЕМАХ $A^I_2S - B^{IV}S_2 - P_2S_5$,
 $A^I_2S - C^V_2S_3 - B^{IV}S_2$, де $A^I - Cu, Ag$; $C^V - As, Sb$; $B^{IV} - Ge, Sn$

3.1. Система $Cu_2S - GeS_2 - P_2S_5$

У квазіпотрійній системі $Cu_2S - GeS_2 - P_2S_5$ синтезовано близько 60 сплавів, їх хімічний склад при 500 К та результати фазового аналізу показано на рис. 3.1.

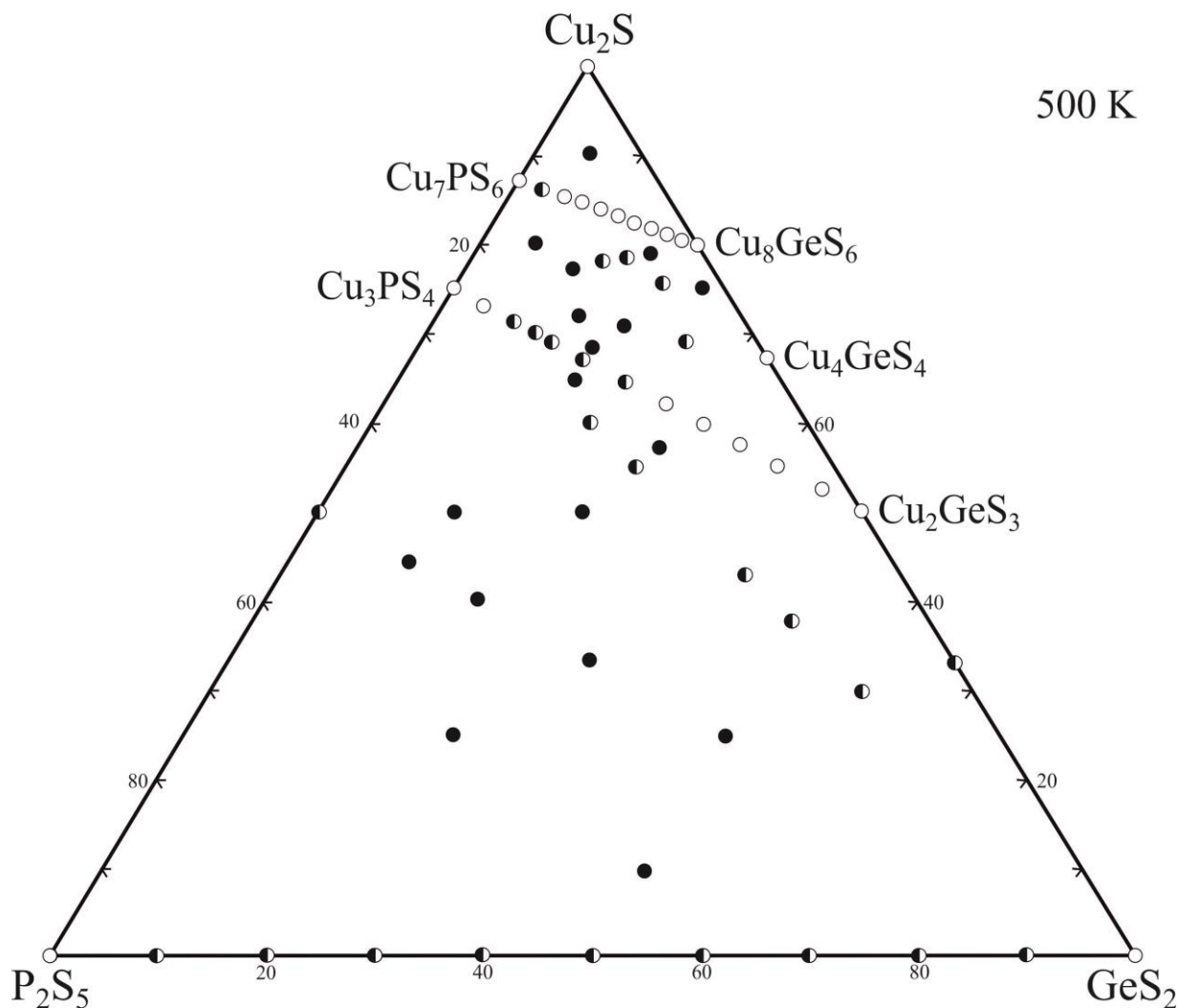


Рис. 3.1. Хімічний та фазовий склад сплавів системи $Cu_2S - GeS_2 - P_2S_5$

За умов експерименту в системі $Cu_2S - GeS_2 - P_2S_5$ підтверджено існування тернарних сполук Cu_8GeS_6 , Cu_2GeS_3 , Cu_4GeS_4 , Cu_7PS_6 та Cu_3PS_4 (табл. Дод. Г, рис. 3.2, рис. 3.3). Сполуки складу $Cu_2Ge_2S_5$ та $CuPS_3$, що наведені в літературних джерелах [60, 96, 97], не утворюються при 500 К (рис. 3.2-3.3). Встановлено, що

фаза складу « $\text{Cu}_2\text{Ge}_2\text{S}_5$ » є двофазним сплавом (Cu_2GeS_3 (ПГ $Imm2$) + GeS_2 (ПГ $P2_1/c$)).

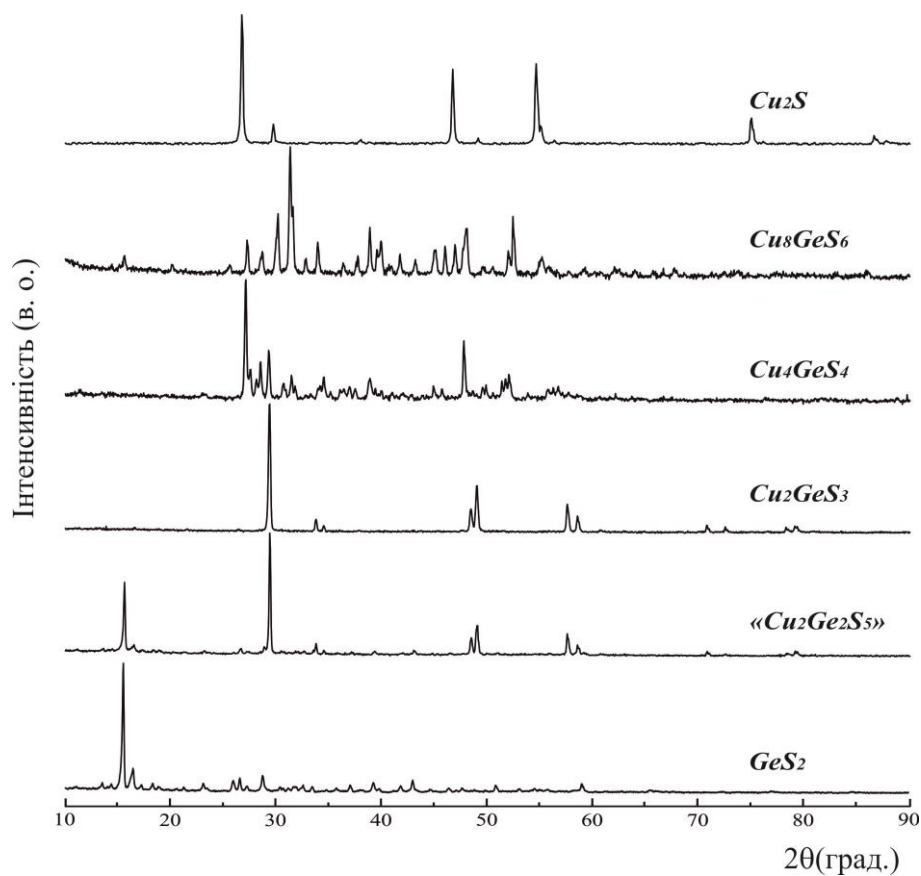


Рис. 3.2. Дифрактограми бінарних та тернарних сполук системи $\text{Cu}_2\text{S} - \text{GeS}_2$

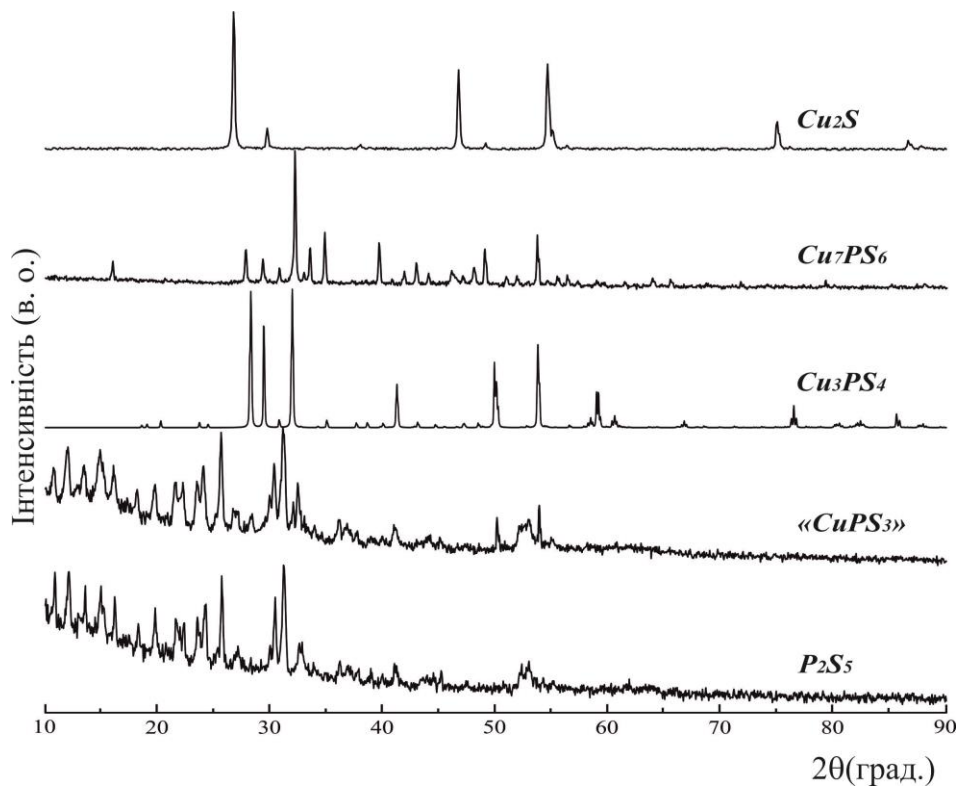


Рис. 3.3. Дифрактограми бінарних та тернарних сполук системи $\text{Cu}_2\text{S} - \text{P}_2\text{S}_5$

Порошкограма фази «CuPS₃» містить набір відбиттів бінарної P₂S₅ (ПГ *P*-1, триклінна сингонія) та тернарної Cu₃PS₄ (ПГ *Pmn*2₁, орторомбічна сингонія) сполук, тобто зразок є двофазним.

На рис. 3.4. представлено порошкограми зразків перерізу GeS₂ – P₂S₅. На усіх дифрактограмах за температури відпалу наявні лише відбиття двох вихідних бінарних фаз (зразок складу 50 мол. % P₂S₅ – склозразок).

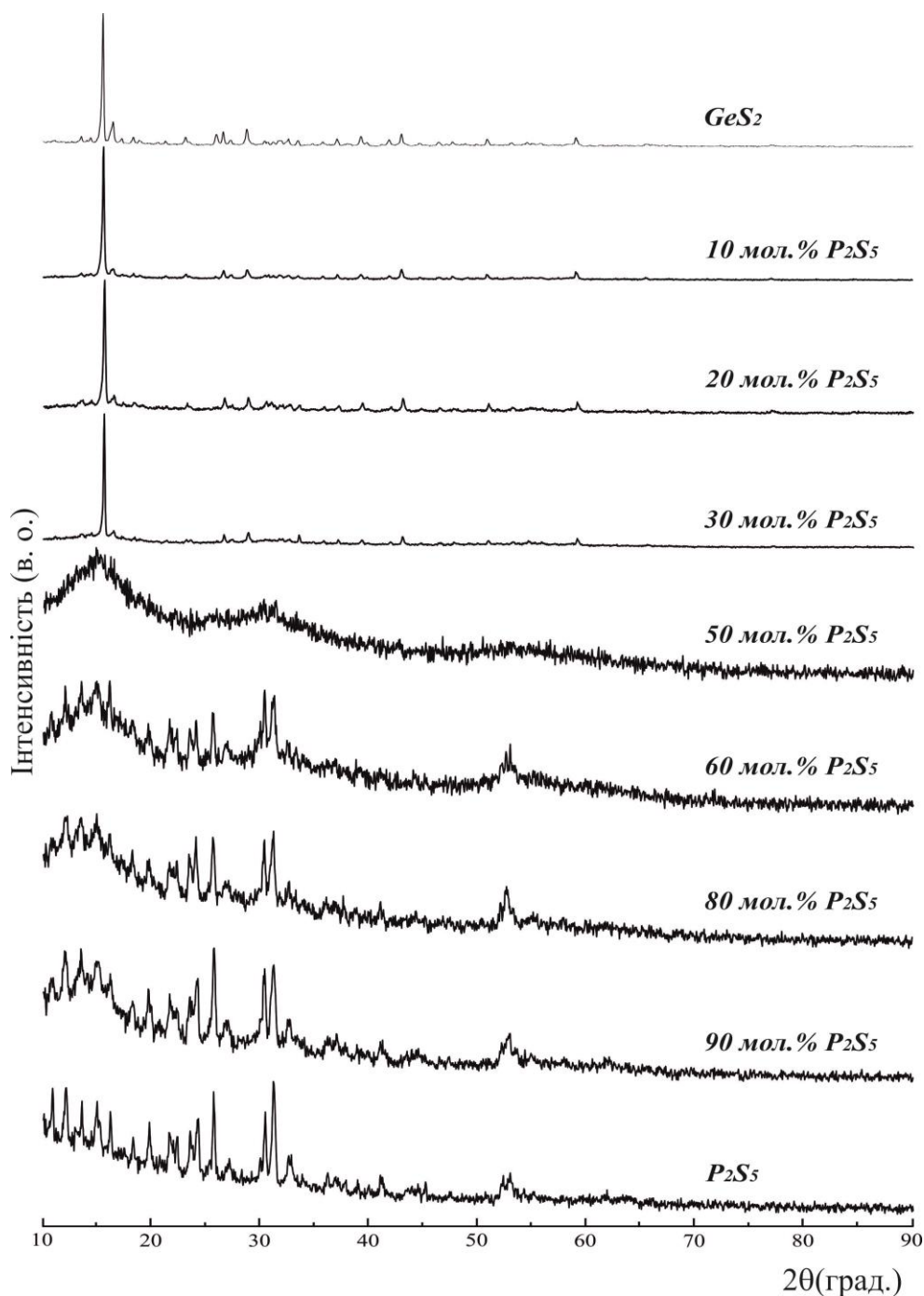


Рис. 3.4. Дифрактограми типових зразків системи GeS₂ – P₂S₅

3.1.1. Переріз $\text{Cu}_2\text{S} - \text{GeS}_2$

Згідно літературних даних [53], на перерізі $\text{Cu}_2\text{S} - \text{GeS}_2$ виявлено сполуки із вмістом 25 та 50 мол. % GeS_2 . Проте наявність сполуки Cu_4GeS_4 , для якої відома кристалічна структура [56], автори заперечують. Тому нами проведені експериментальні дослідження для уточнення діаграми стану системи в межах 0-70 мол. % GeS_2 (рис. 3.5). Встановлено існування сполуки Cu_4GeS_4 , яка утворюється інконгруентно при 1209 К. Підтверджено існування сполук – Cu_8GeS_6 (утворюється інконгруентно при 1253 К) та Cu_2GeS_3 (утворюється конгруентно при 1243 К); для останньої виявлено область гомогенності незначної протяжності.

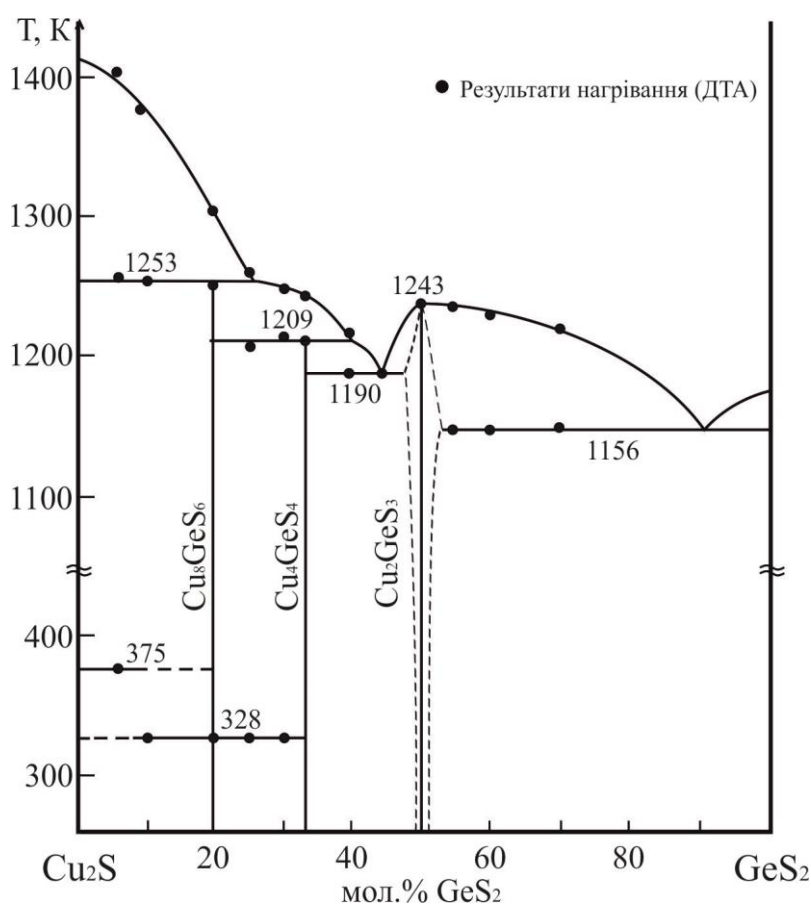


Рис. 3.5. Діаграма стану системи $\text{Cu}_2\text{S} - \text{GeS}_2$

3.1.2. Переріз $\text{Cu}_8\text{GeS}_6 - \text{Cu}_7\text{PS}_6$

Для дослідження фізико-хімічної взаємодії у системі $\text{Cu}_8\text{GeS}_6 - \text{Cu}_7\text{PS}_6$ [227, 228] було синтезовано у всьому концентраційному інтервалі 9 сплавів через кожні 10 мол. %. За результатами досліджень побудована діаграма стану системи

$\text{Cu}_8\text{GeS}_6 - \text{Cu}_7\text{PS}_6$ (рис. 3.6). Встановлено, що переріз при 300 К є квазібінарним і характеризується значними твердими розчинами: до 30 мол. % включно на основі НТ-модифікації Cu_7PS_6 (β) та від ~9 до 32 мол. % $\text{Cu}_7\text{PS}_6 - \text{VTM}$ обох сполук (δ).

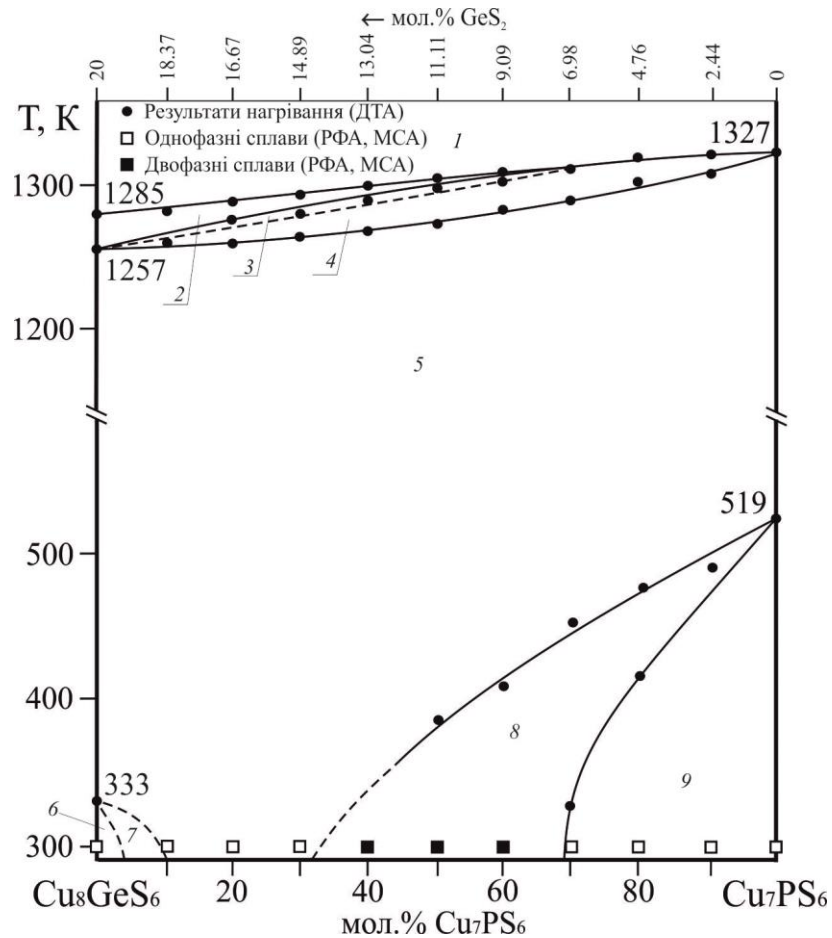


Рис. 3.6. Діаграма стану системи $\text{Cu}_8\text{GeS}_6 - \text{Cu}_7\text{PS}_6$

(1 – L; 2 – L+ α'' ; 3 – L+ α'' + δ ; 4 – L+ δ ; 5 – δ ; 6 – σ ; 7 – σ + δ ; 8 – δ + β ; 9 – β)

Розчинність на основі НТМ Cu_8GeS_6 (σ) сягає не більше 5 мол. %. Однак в повному досліджуваному температурному інтервалі переріз не є квазібінарною системою через перитектичний характер плавлення Cu_8GeS_6 , що призводить до кристалізації твердого розчину на основі ВТМ- Cu_2S (α'') в інтервалі 0–~70 мол. % Cu_7PS_6 ; далі процес кристалізації в цьому концентраційному діапазоні продовжується утворенням трифазної області L+ α'' + δ . В області складів більше 70 мол. % Cu_7PS_6 з розплаву первинно кристалізуються тверді розчини кубічної структури (ПГ F-43m) ВТМ з обох купрумовмісних аргіродитів, які можна представити формулою $\text{Cu}_{8-x}\text{Ge}_{1-x}\text{P}_x\text{S}_6$. Утворення НТМ твердих розчинів знижує

температуру поліморфного переходу Cu_7PS_6 від 519 К до 329 К для сплаву складу 70 мол. % Cu_7PS_6 , а при ще нижчому складі Cu_7PS_6 цей перехід при температурі вище кімнатної взагалі не спостерігається. Поліморфний перехід Cu_8GeS_6 (333 К) уже не спостерігається навіть при 10 мол. % Cu_7PS_6 . Результати показують, що утворення твердих розчинів заміщення зі зростанням температури розширює область ВТ-кубічної фази, яка існує в межах ~ 10 -32 мол. % Cu_7PS_6 при кімнатній температурі. Результати РФА сплавів перерізу $\text{Cu}_8\text{GeS}_6 - \text{Cu}_7\text{PS}_6$ представлено на рис. 3.7.

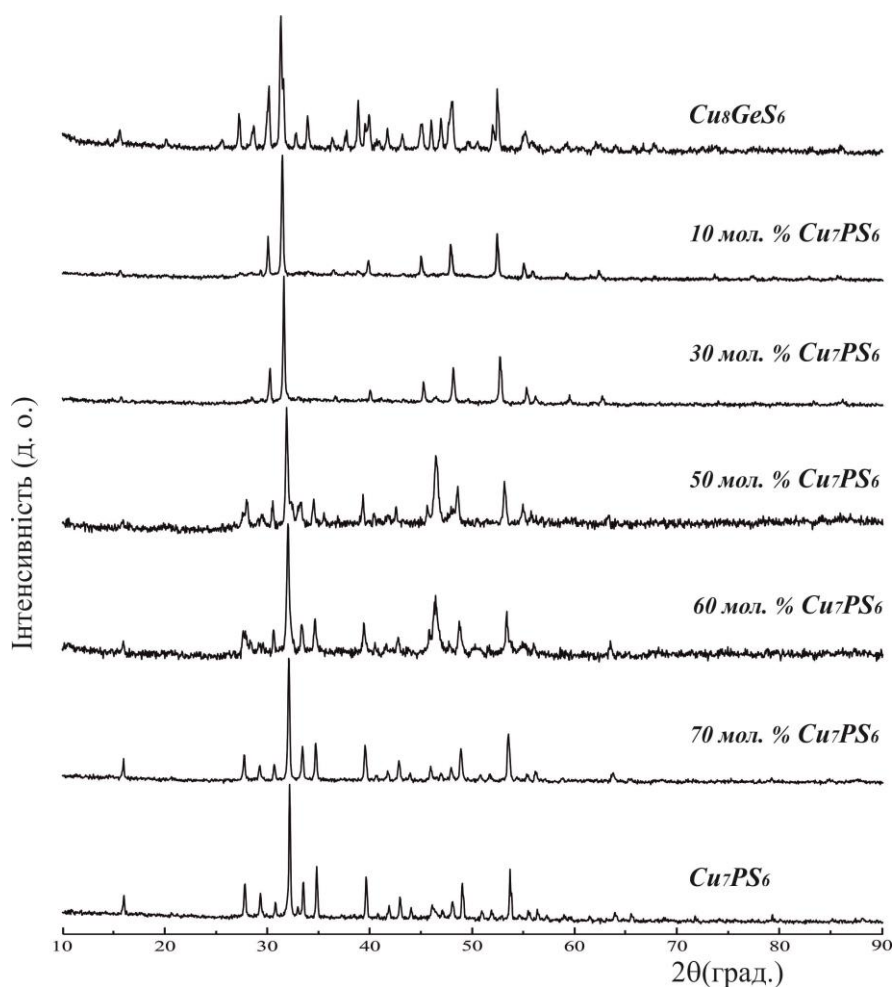


Рис. 3.7. Дифрактограми типових зразків системи $\text{Cu}_8\text{GeS}_6 - \text{Cu}_7\text{PS}_6$ при 300 К

Дослідження показали, що дифракційні відбиття в межах 70-100 мол. % Cu_7PS_6 якісно аналогічні дифрактограмі НТМ вихідного купрум (I) фосфатосульфїду (ПГ $P2_13$), в межах складів 10-30 мол. % Cu_7PS_6 – кристалізується ВТМ обох сполук (ПГ $F-43m$) і лише сплав складу купрум (I) германатосульфїду

демонструє НТМ Cu_8GeS_6 (ПГ $Pmn2_1$). Із зміною складів проходить незначне зміщення ліній відбиття в межах твердих розчинів. Двофазними є сплави складів 40-60 мол. % Cu_7PS_6 та імовірно в межах ~ 5 -9 мол. %. Зміна параметрів елементарних комірок зразків перерізу Cu_8GeS_6 – Cu_7PS_6 представлені на рис. 3.8.

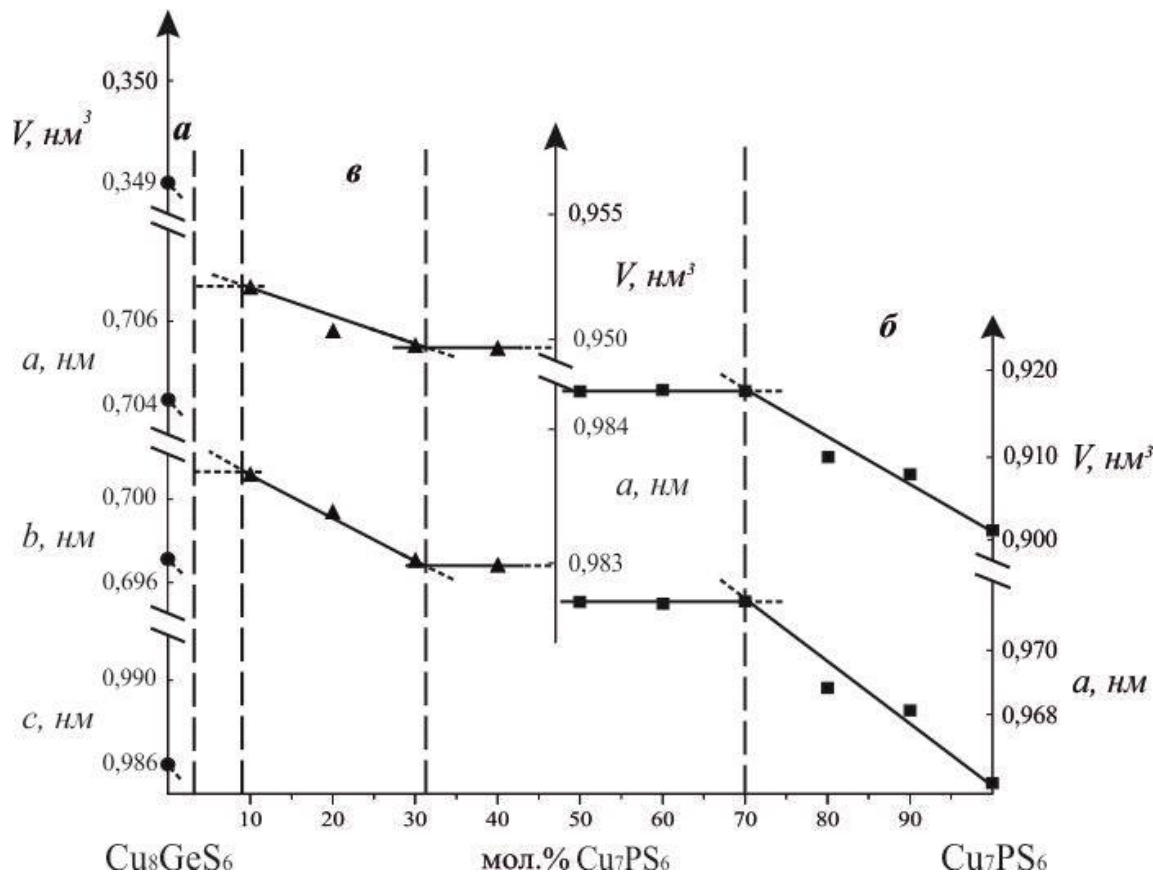


Рис. 3.8. Зміна параметрів елементарних комірок зразків перерізу Cu_8GeS_6 – Cu_7PS_6 (*a* – НТМ- Cu_8GeS_6 , ПГ $Pna2_1$; *b* – НТМ- Cu_7PS_6 , ПГ $P2_13$; *v* – ВТМ- $\text{Cu}_{8-x}\text{Ge}_{1-x}\text{P}_x\text{S}_6$, ПГ $F43m$)

Заміна атомів Ge на атоми P призводить до зменшення параметрів ґратки.

3.1.3. Переріз Cu_2GeS_3 – Cu_3PS_4

За результатами рентгенівського фазового та структурного аналізу встановлено, що всі зразки з вмістом 50-100 мол. % Cu_3PS_4 по перерізу Cu_2GeS_3 – Cu_3PS_4 є однофазними і представляють собою тверді розчини типу заміщення $\text{Cu}_{3-(x/3)}\text{Ge}_{4/3x}\text{P}_{1-x}\text{S}_4$ (рис. 3.9).

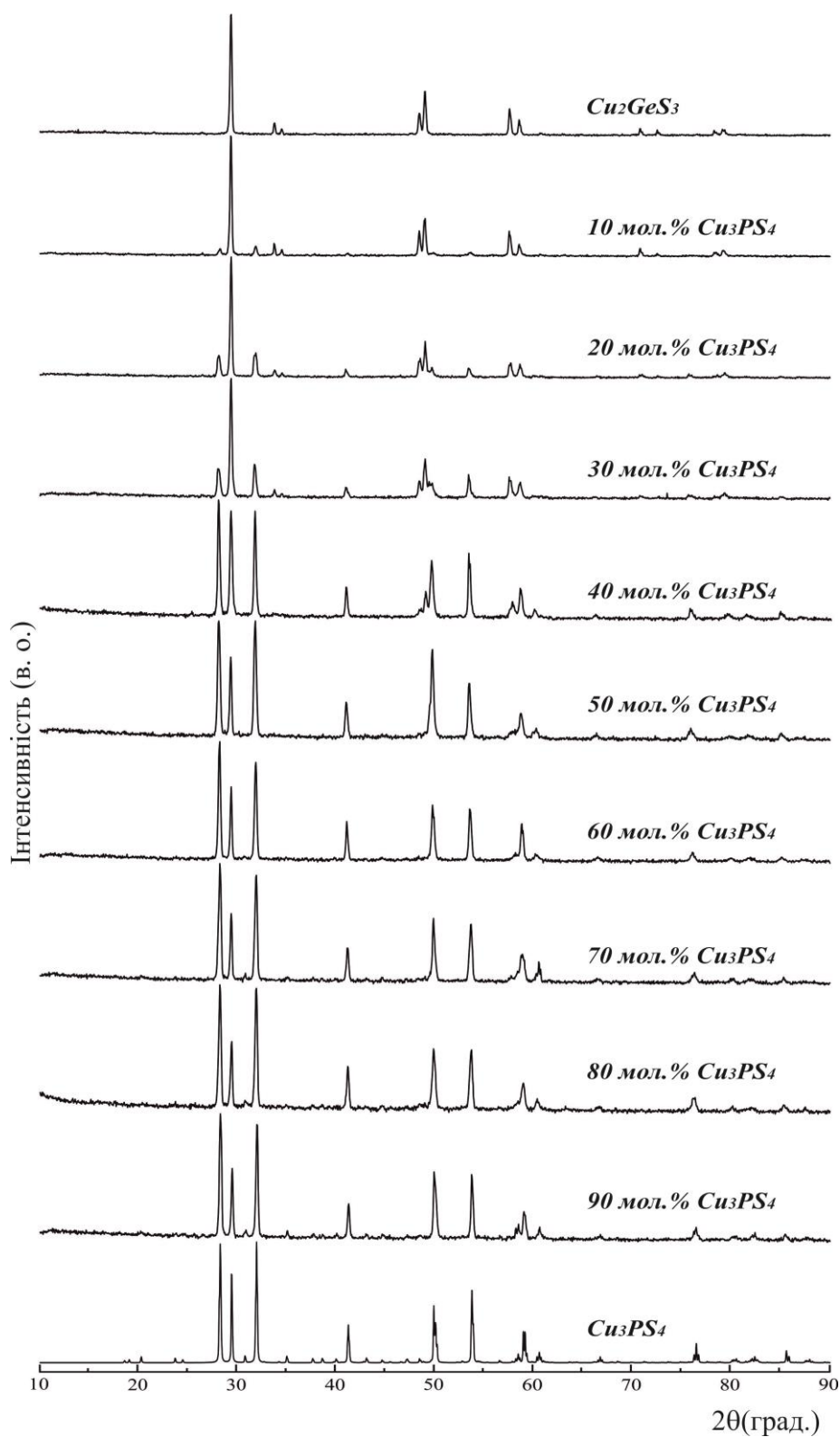


Рис. 3.9. Дифрактограми типових зразків системи $\text{Cu}_2\text{GeS}_3 - \text{Cu}_3\text{PS}_4$

Протяжність ϵ -твердого розчину на основі Cu_2GeS_3 становить до 10 мол. %, а γ -твердого розчину на основі Cu_3PS_4 – 50 мол. %. Заміна атомів P на атоми Ge в γ -

твердому розчині призводить до зростання параметрів ґратки, причому характер є прямолінійним (рис. 3.10, табл. 3.1).

Таблиця 3.1.

Кристалохімічні параметри $\text{Cu}_3\text{P}_{1-x}\text{Ge}_x\text{S}_4$

| Склад твердого розчину, мол. % | | ПГ | Параметри ґратки, нм | | | $V, \text{нм}^3$ |
|--------------------------------|--------------------------|----------|----------------------|------------|------------|------------------|
| Cu_2GeS_3 | Cu_3PS_4 | | a | b | c | |
| 10 | 90 | $Rmn2_1$ | 0,72835(8) | 0,63367(7) | 0,60751(5) | 0,28038(8) |
| 20 | 80 | $Rmn2_1$ | 0,7296(2) | 0,6350(2) | 0,60868(9) | 0,2820(2) |
| 60 | 70 | $Rmn2_1$ | 0,73020(10) | 0,63525(7) | 0,60902(5) | 0,28238(9) |
| 40 | 60 | $Rmn2_1$ | 0,73044(7) | 0,63562(6) | 0,60931(4) | 0,28289(7) |
| 50 | 50 | $Rmn2_1$ | 0,7320(2) | 0,6369(2) | 0,61009(9) | 0,2844(2) |
| 60 | 40 | $Rmn2_1$ | 0,7321(2) | 0,6369(3) | 0,61010(2) | 0,2845(2) |

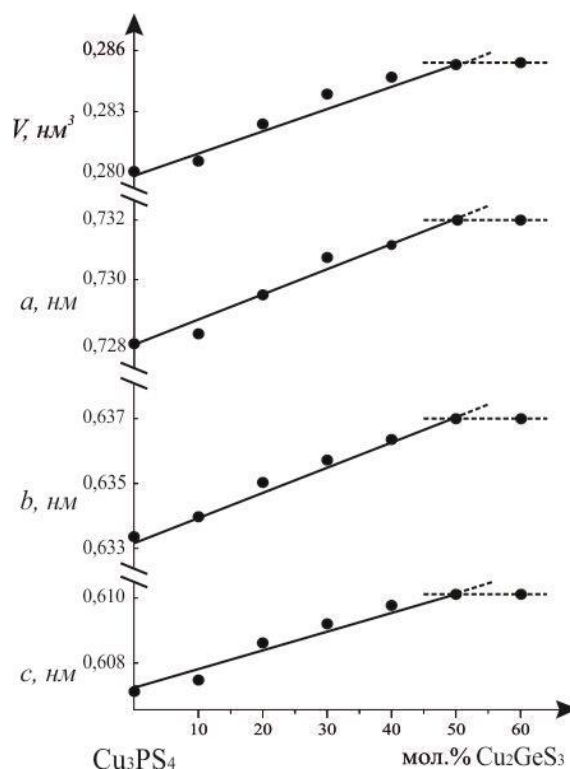


Рис. 3.10. Зміна параметрів елементарної ґратки у твердих розчинах системи $\text{Cu}_2\text{GeS}_3 - \text{Cu}_3\text{PS}_4$

Методом порошку вивчено кристалічну структуру окремого складу твердого розчину $\text{Cu}_{3-(x/3)}\text{Ge}_{4/3x}\text{P}_{1-x}\text{S}_4$ ($x=1/3$). Дифрактограма відповідного складу була проіндексована в ромбічній сингонії (ПГ $Rmn2_1$). Умови рентгенівського експерименту та кристалографічні параметри наведені в табл. 3.2.

Таблиця 3.2.

Кристалохімічні параметри сполуки $\text{Cu}_{26/9}\text{Ge}_{4/9}\text{P}_{2/3}\text{S}_4$

| Параметри | $\text{Cu}_{26/9}\text{Ge}_{4/9}\text{P}_{2/3}\text{S}_4$ |
|---|---|
| Просторова група | $Pmn2_1$ |
| a (нм) | 0,73044(7) |
| b (нм) | 0,63562(6) |
| c (нм) | 0,60931(4) |
| Об'єм комірки (нм ³) | 0,28289(7) |
| Кількість атомів в комірці | 16 |
| Густина (обрахована) (г/см ³) | 4,281(1) |
| Адсорбційний коефіцієнт (1/см) | 294,69 |
| Випромінювання, довжина хвилі (нм) | CuK α 1,54158 |
| Дифрактометр | ДРОН-4-13 |
| Спосіб обрахунку | Повнопрофільний |
| Програма для обрахунку | CSD |
| Кількість атомних позицій | 7 |
| Кількість вільних параметрів | 2 |
| 2Θ та $\sin\Theta/\lambda$ (макс.) | 90,05; 0,459 |
| R_I | 0,0710 |
| R_P | 0,2447 |
| Фактор шкали | 0,864(3) |

На рис. 3.11 представлена експериментальна і теоретична дифрактограма та різницєва між ними для $\text{Cu}_{26/9}\text{Ge}_{4/9}\text{P}_{2/3}\text{S}_4$.

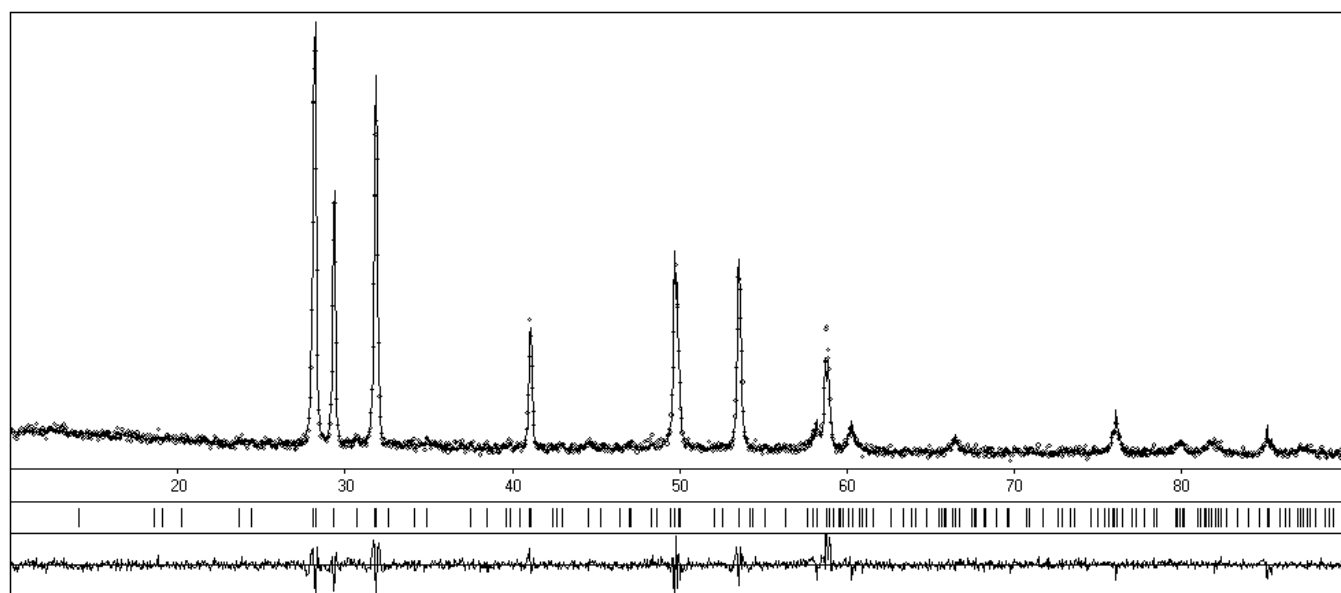


Рис. 3.11. Теоретична та експериментальна дифрактограми $\text{Cu}_{26/9}\text{Ge}_{4/9}\text{P}_{2/3}\text{S}_4$ та їх різницєва

В табл. 3.3 подані уточнені координати та параметри зміщення атомів у структурі фази $\text{Cu}_{26/9}\text{Ge}_{4/9}\text{P}_{2/3}\text{S}_4$.

Таблиця 3.3.

Координати та ізотропні параметри теплового коливання атома у структурі



| $\text{Cu}_{26/9}\text{Ge}_{4/9}\text{P}_{2/3}\text{S}_4$ | | | | | |
|--|------|------------|------------|------------|---|
| Атоми | ПСТ | x/a | y/b | z/c | $B_{\text{ізо}} \times 10^2$ (нм ²) |
| Cu1* | $2a$ | 0 | 0,6543(15) | 0,100(2) | 1,5(3) |
| Cu2 | $4b$ | 0,7458(12) | 0,1747(11) | 0,0933(12) | 1,79(14) |
| P1* | $2a$ | 0 | 0,319(2) | 0,608(3) | 1,4(3) |
| S1 | $2a$ | 0 | 0,312(4) | 0,256(2) | 1,3(5) |
| S2 | $2a$ | 0 | 0,636(3) | 0,720(3) | 1,6(4) |
| S3 | $4b$ | 0,728(2) | 0,831(3) | 0,2077(13) | 1,3(3) |
| * <i>Occupations</i> Cu1 (0,889 Cu + 0,111 Ge); P1 (0,667 P + 0,333 Ge) | | | | | |

3.1.4. Ізотермічний переріз системи $\text{Cu}_2\text{S} - \text{GeS}_2 - \text{P}_2\text{S}_5$ при 500 К

Фазові рівноваги в квазіпотрійній системі $\text{Cu}_2\text{S} - \text{GeS}_2 - \text{P}_2\text{S}_5$ за температури 500 К в повному концентраційному інтервалі вивчено на основі результатів рентгенофазового та диференційно-термічного аналізів.

Для цієї системи характерна взаємодія фаз із утворенням твердих розчинів значної протяжності: α' - Cu_2S , β - Cu_7PS_6 , γ - Cu_3PS_4 , δ - Cu_8GeS_6 , ε - Cu_2GeS_3 . Проте, розчинність на основі бінарних GeS_2 , P_2S_5 та тернарної Cu_4GeS_4 сполук є незначною.

Фазовий аналіз зразка складу 68 мол. % $\text{Cu}_2\text{S} - 27$ мол. % $\text{GeS}_2 - 5$ мол. % P_2S_5 , відпаленого при 500 К, показав наявність відбиття сполук Cu_7PS_6 та Cu_2GeS_3 (рис. 3.12). Це підтверджує існування подвійної області $\beta - \varepsilon$ при температурі дослідження та факт, що існування бінарної рівноваги між Cu_3PS_4 та Cu_4GeS_4 неможливе, оскільки, обраний зразок потрапляє на перетин цих двох рівноваг.

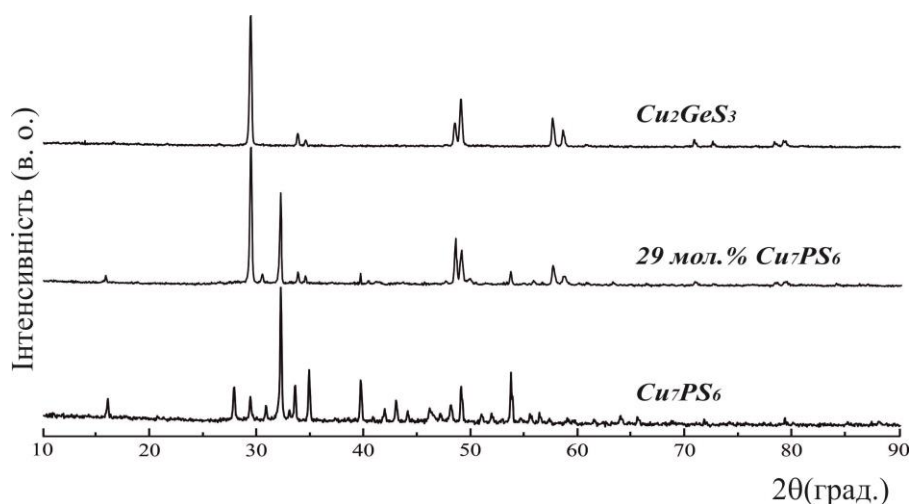


Рис. 3.12. Дифрактограми типових зразків системи $\text{Cu}_7\text{PS}_6 - \text{Cu}_2\text{GeS}_3$

На рис. 3.13 наведені окремі порошкограми зразків, що знаходяться на перерізі GeS_2 та Cu_3PS_4 . Дифрактограми містять відбиття вихідних фаз, що підтверджує двофазну рівновагу $\text{GeS}_2 - \text{Cu}_3\text{PS}_4$.

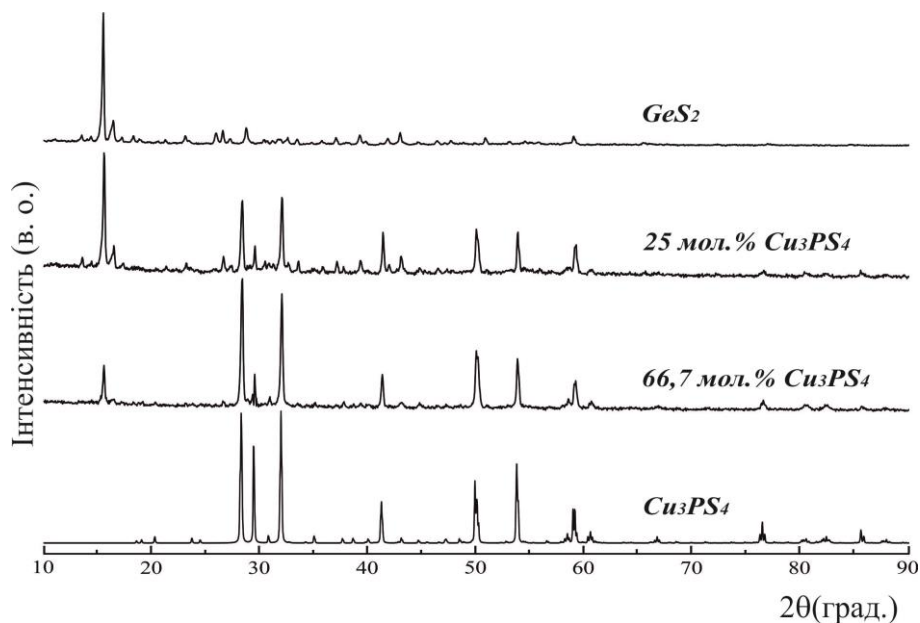


Рис. 3.13. Дифрактограми типових зразків системи $\text{GeS}_2 - \text{Cu}_3\text{PS}_4$

Ізотермічний переріз діаграми стану квазіпотрійної системи $\text{Cu}_2\text{S} - \text{GeS}_2 - \text{P}_2\text{S}_5$ при 500 К представлено на рис. 3.14.

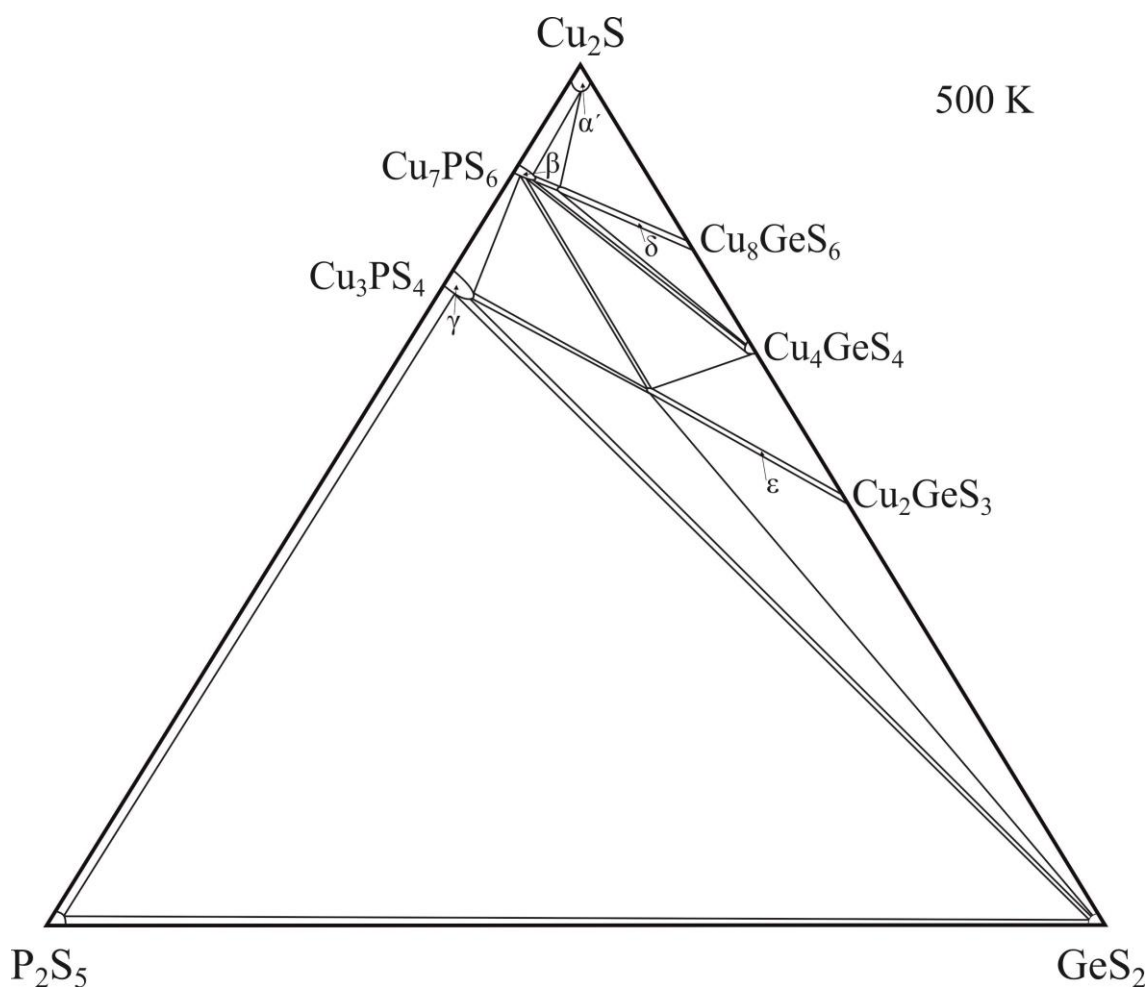


Рис. 3.14. Ізотермічний переріз системи $\text{Cu}_2\text{S} - \text{GeS}_2 - \text{P}_2\text{S}_5$ при 500 К

У результаті експериментальних досліджень було визначено існування 8 однофазних полів: α' , GeS_2 , P_2S_5 , β , γ , δ , Cu_4GeS_4 , ϵ , які формують 13 двофазних: $\alpha' + \beta$, $\beta + \gamma$, $\gamma + \text{P}_2\text{S}_5$, $\alpha' + \delta$, $\delta + \text{Cu}_4\text{GeS}_4$, $\text{Cu}_4\text{GeS}_4 + \epsilon$, $\epsilon + \text{GeS}_2$, $\text{GeS}_2 + \text{P}_2\text{S}_5$, $\beta + \delta$, $\beta + \text{Cu}_4\text{GeS}_4$, $\beta + \epsilon$, $\gamma + \epsilon$, $\gamma + \text{GeS}_2$ та 6 трифазних: $\alpha' + \beta + \delta$, $\beta + \delta + \text{Cu}_4\text{GeS}_4$, $\beta + \text{Cu}_4\text{GeS}_4 + \epsilon$, $\gamma + \beta + \epsilon$, $\gamma + \epsilon + \text{GeS}_2$, $\text{P}_2\text{S}_5 + \gamma + \text{GeS}_2$ областей.

3.2. Система $\text{Cu}_2\text{S} - \text{SnS}_2 - \text{P}_2\text{S}_5$

У квазіпотрійній системі $\text{Cu}_2\text{S} - \text{SnS}_2 - \text{P}_2\text{S}_5$ синтезовано близько 65 сплавів, їх хімічний склад та результати фазового аналізу показано на рис. 3.15.

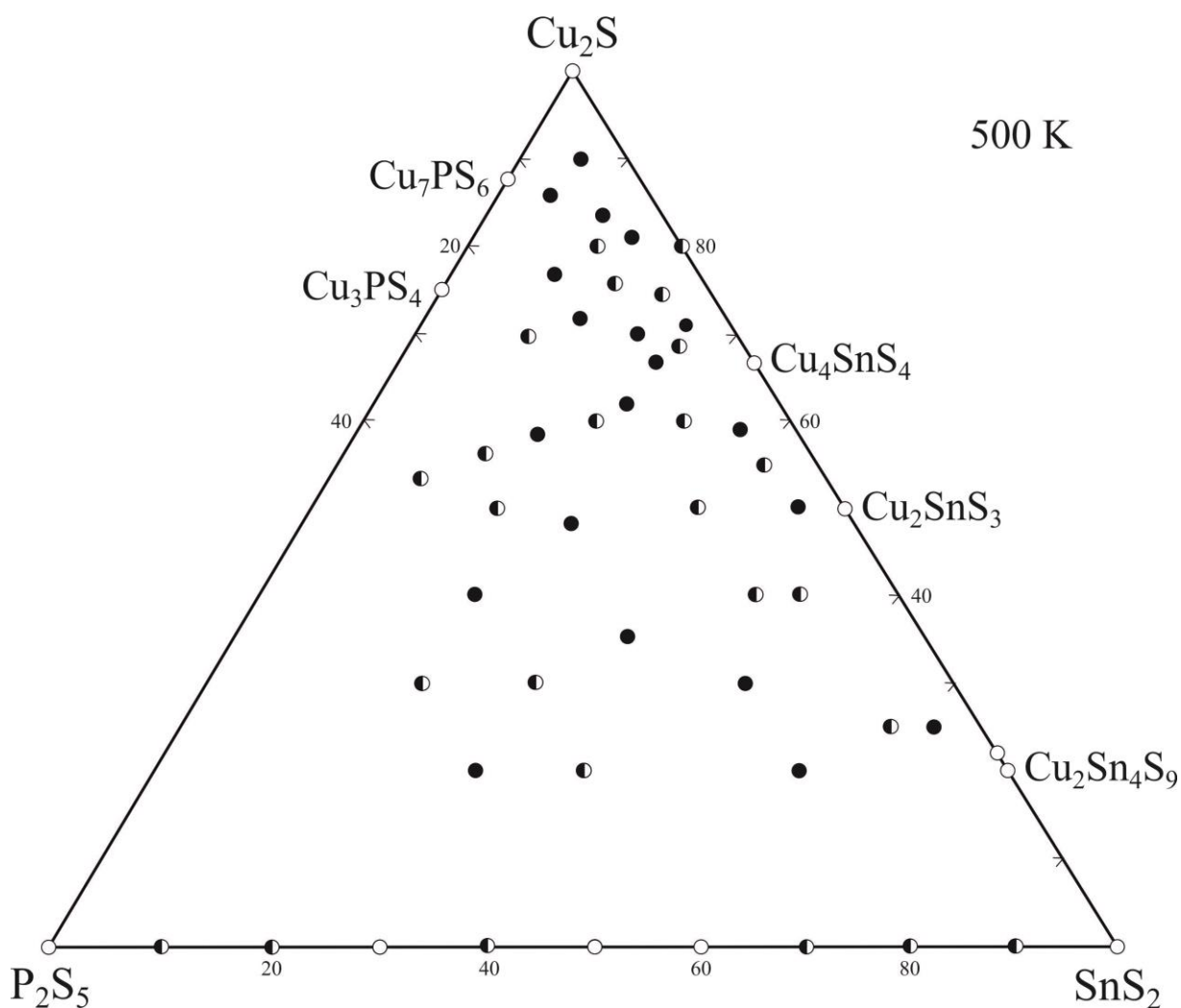


Рис. 3.15. Хімічний та фазовий склад сплавів системи $\text{Cu}_2\text{S} - \text{SnS}_2 - \text{P}_2\text{S}_5$

В системі $\text{Cu}_2\text{S} - \text{SnS}_2 - \text{P}_2\text{S}_5$ при 500 К підтверджено існування наступних сполук: Cu_4SnS_4 , Cu_2SnS_3 , $\text{Cu}_2\text{Sn}_4\text{S}_9$, Cu_7PS_6 та Cu_3PS_4 (табл. Дод. Г, рис. 3.3, рис. 3.16).

Сполуки складу Cu_8SnS_6 , $\text{Cu}_4\text{Sn}_3\text{S}_8$, що наведені в літературних джерелах [55, 58], не ідентифіковані як індивідуальні за наведених умов синтезу, а фази складів $\text{Cu}_4\text{Sn}_7\text{S}_{16}$ та $\text{Cu}_2\text{Sn}_4\text{S}_9$ мають ідентичні дифрактограми та, імовірно, є одним твердим розчином тригональної структури (ПГ $R-3m$). Фаза « Cu_8SnS_6 » має набір відбить аналогічний Cu_4SnS_4 , а « $\text{Cu}_4\text{Sn}_3\text{S}_8$ » – двофазний за наведених умов (рис. 3.16).

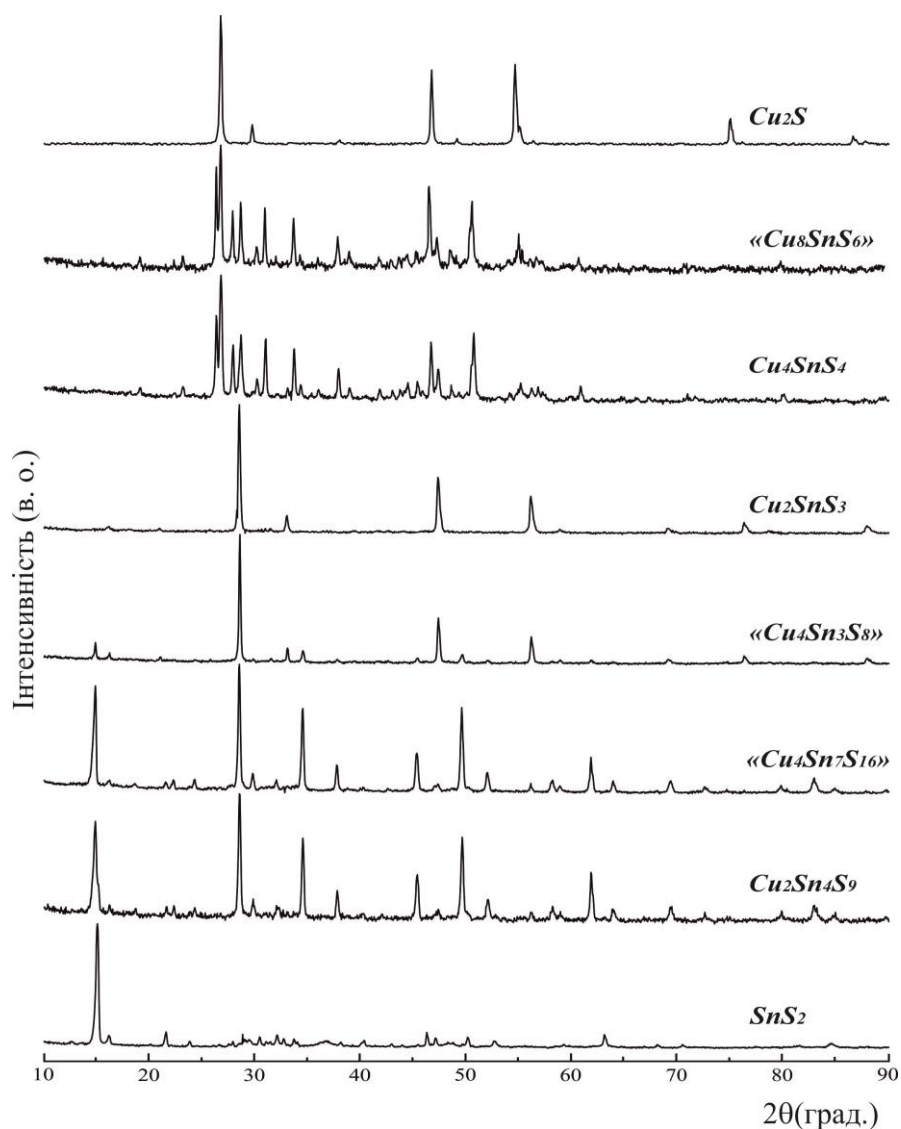


Рис. 3.16. Дифрактограми бінарних та тернарних сполук системи $\text{Cu}_2\text{S} - \text{SnS}_2$

Методом РФА було досліджено зразки перерізу $\text{SnS}_2 - \text{P}_2\text{S}_5$ (рис. 3.17). В області концентрацій 50-70 мол. % SnS_2 наявні відбиття іншого характеру, що не є характерними для станум (IV) та фосфор (V) сульфідів. Існує ймовірність утворення сполуки в межах складів « SnP_2S_7 » (50 мол. % SnS_2) – « $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_9$ » (66,7 мол. % SnS_2). На дифрактограмах сплавів в області концентрацій 20-40 мол. % SnS_2 також спостерігаємо новий набір відбиттів. Тому при наведеному вмісті компонентів можливе утворення нової тернарної сполуки складу $\sim\text{SnP}_4\text{S}_{12}$.

Так як в літературних джерелах [151, 155] виявлено інформацію про можливе існування сполук складів $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$, $\text{Sn}_3\text{P}_2\text{S}_8$, $\text{Sn}_3\text{P}_4\text{S}_{13}$, то було проведено ідентифікацію потрібної сполуки $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_9$ в структурі сполуки $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$.

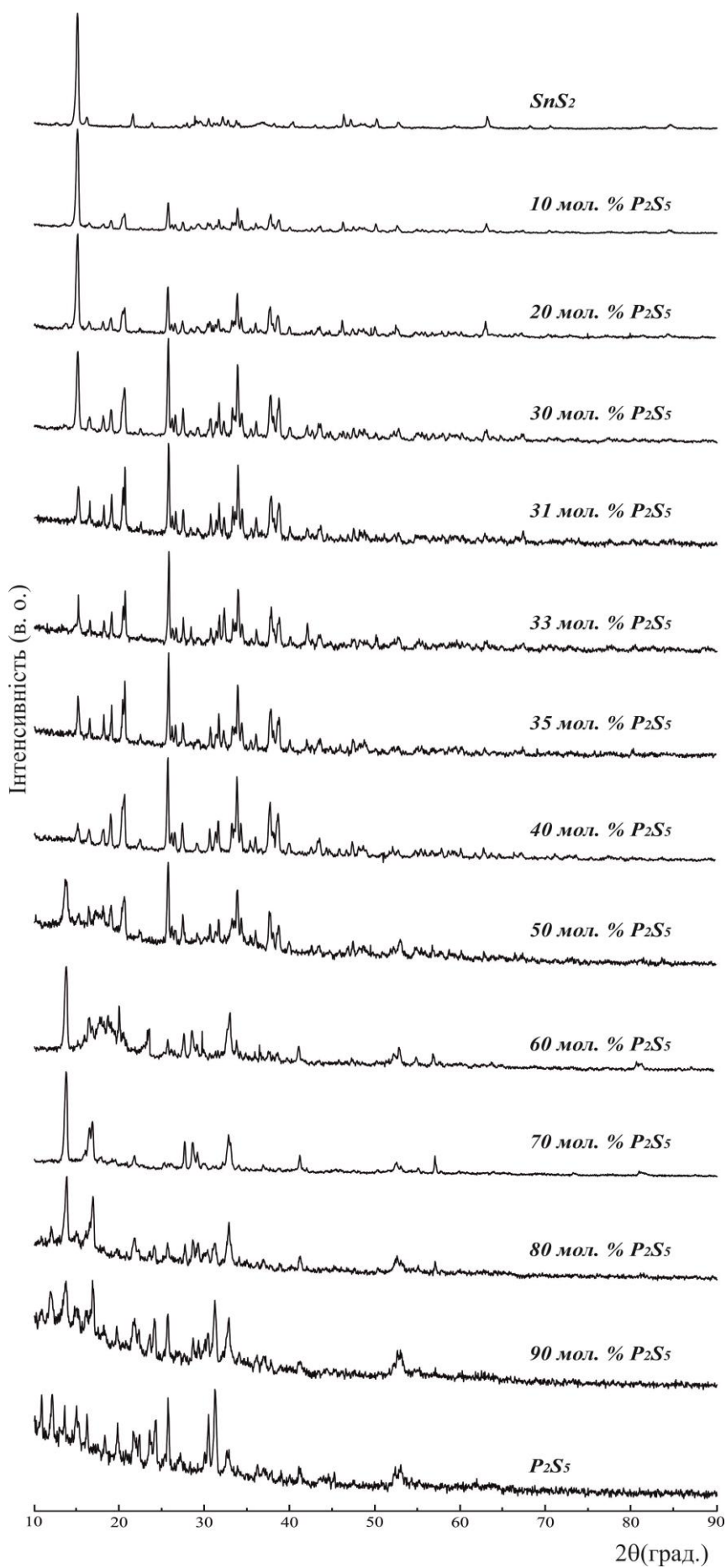


Рис. 3.17. Дифрактограми зразків системи SnS_2 - P_2S_5

Сполука $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_9$ потрапляє на двофазну рівновагу $\text{S} - \text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ і має ідентичний до $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ набір дифракційних відбить (рис. 3.18).

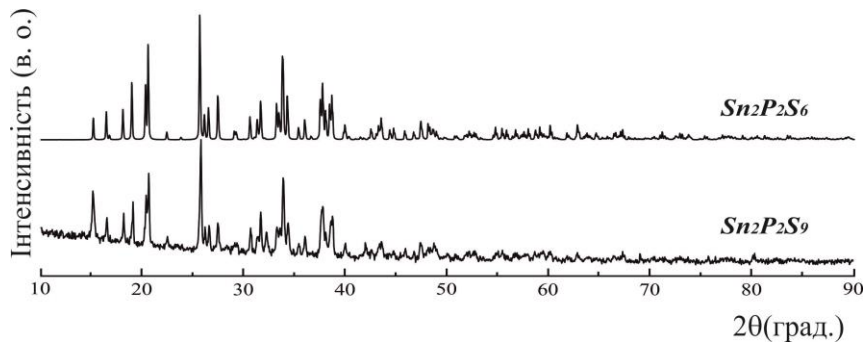


Рис. 3.18. Дифрактограми зразків сполук $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ та $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_9$

Синтезовано ряд сплавів в межах перерізу $\text{S} - \text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ системи $\text{Sn} - \text{P} - \text{S}$, один із яких відповідав складу $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_9$ і потрапив на перетин із системою $\text{SnS}_2 - \text{P}_2\text{S}_5$, яка є вихідною обмежуючою квазіпотрійних систем $\text{Cu}(\text{Ag})_2\text{S} - \text{SnS}_2 - \text{P}_2\text{S}_5$ (рис. 3.19).

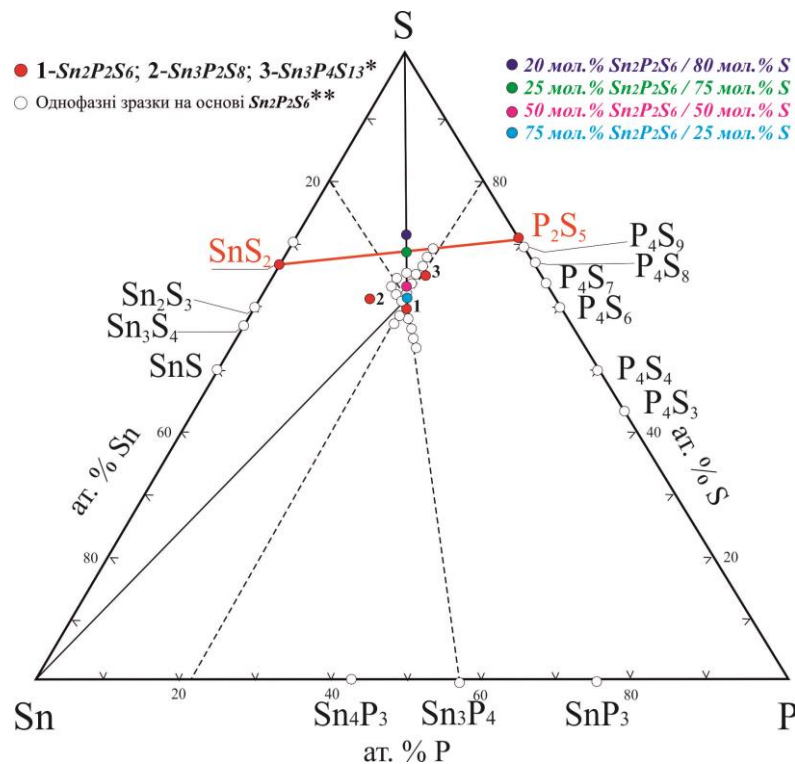


Рис. 3.19. Результат дослідження системи $\text{Sn} - \text{P} - \text{S}$
 (* згідно даних [151]; ** результат дослідження системи $\text{Sn} - \text{P} - \text{S}$ [155])

Встановлено, що фаза складу $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_9$ є однофазним зразком і потрапляє в область гомогенності сполуки $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ (ПГ Pc , моноклінна сингонія, параметри комірки $a=0,6517(1)$ нм, $b=0,7480(2)$ нм, $c=1,1516(2)$ нм, $\alpha=90^\circ$, $\beta=125,59^\circ$, $\gamma=90^\circ$).

3.2.1. Ізотермічний переріз системи $\text{Cu}_2\text{S} - \text{SnS}_2 - \text{P}_2\text{S}_5$ при 500 К

Фазові рівноваги в квазіпотрійній системі $\text{Cu}_2\text{S} - \text{SnS}_2 - \text{P}_2\text{S}_5$ [229] за температури 500 К визначено на основі результатів рентгенівського фазового аналізу.

Зразок складу 69 мол. % Cu_2S – 25 мол. % SnS_2 – 6 мол. % P_2S_5 потрапляє на перетин двох рівноваг між Cu_2SnS_3 і Cu_7PS_6 та між Cu_4SnS_4 і Cu_3PS_4 . Фазовий аналіз цього зразка, відпаленого при 500 К, показав наявність відбиття двох фаз Cu_2SnS_3 та Cu_7PS_6 (рис. 3.20). Це вказує на існування подвійної рівноваги $\text{Cu}_2\text{SnS}_3 - \text{Cu}_7\text{PS}_6$ та, окрім цього, рівноваги між Cu_4SnS_4 та Cu_7PS_6 за наведених умов синтезу.

На рис. 3.21 наведені окремі порошкограми зразків, що знаходяться на перерізі Cu_2SnS_3 та Cu_3PS_4 . Дифрактограми містять відбиття цих вихідних фаз, що підтверджує двофазну рівновагу $\text{Cu}_2\text{SnS}_3 - \text{Cu}_3\text{PS}_4$.

Фазовий аналіз зразків (рис. 3.22), що потрапляють на перетин $\text{SnS}_2 - \text{Cu}_3\text{PS}_4$, підтверджує його квазібінарність, оскільки, основні піки на порошкограмах належать лише цим двом вихідним фазам.

При дослідженні методом ЕДРС окремих зразків системи $\text{Ag}_2\text{S} - \text{SnS}_2 - \text{P}_2\text{S}_5$ встановлено існування тернарної сполуки SnP_2S_7 .

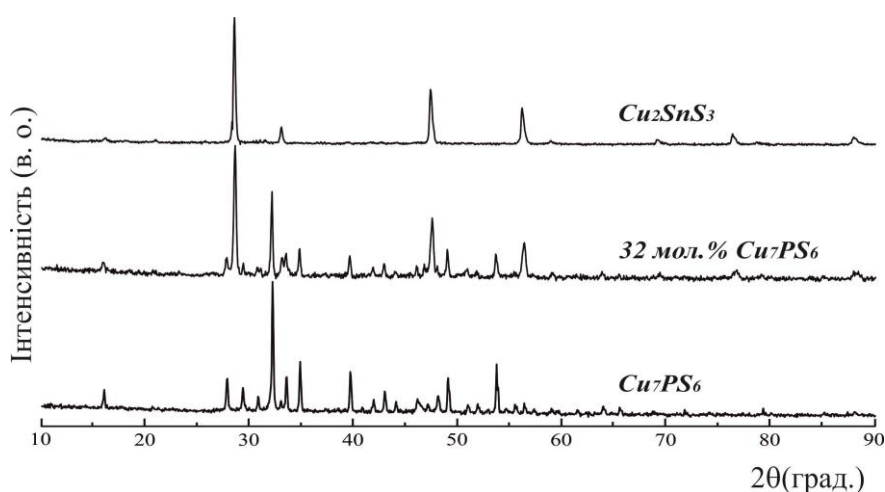


Рис. 3.20. Дифрактограми типових зразків системи $\text{Cu}_2\text{SnS}_3 - \text{Cu}_7\text{PS}_6$

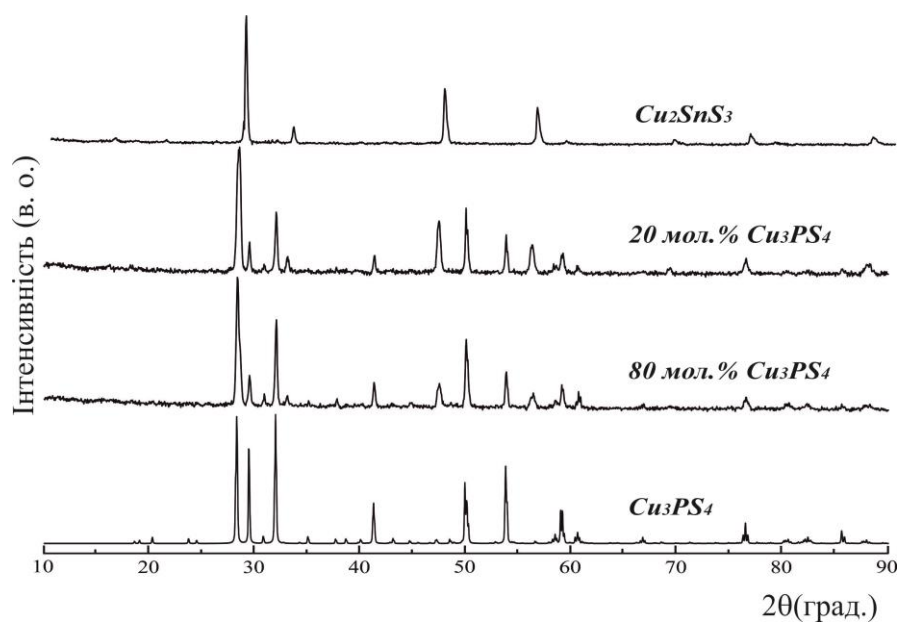


Рис. 3.21. Дифрактограми типових зразків системи $\text{Cu}_2\text{SnS}_3 - \text{Cu}_3\text{PS}_4$

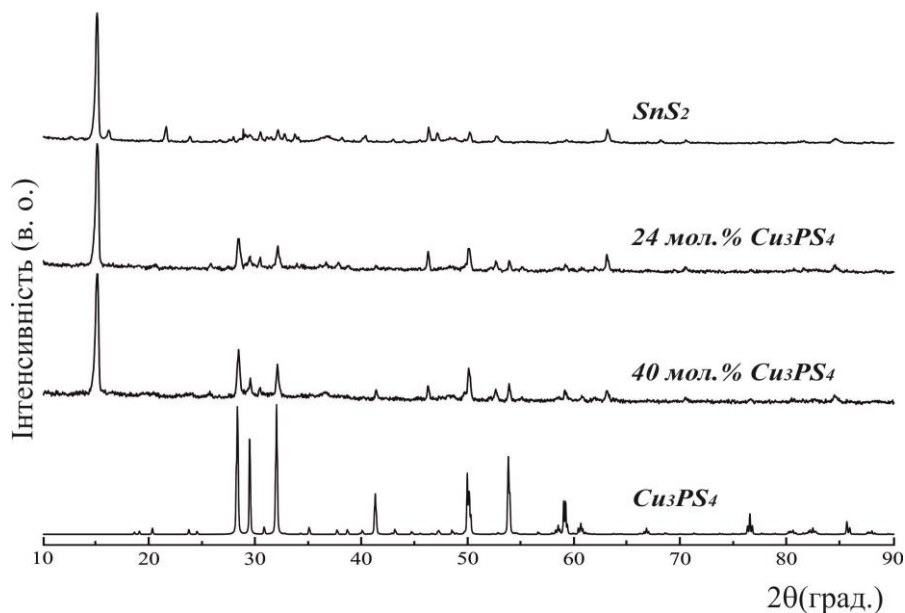


Рис. 3.22. Дифрактограми типових зразків системи $\text{SnS}_2 - \text{Cu}_3\text{PS}_4$

Ізотермічний переріз діаграми стану квазіпотрійної системи $\text{Cu}_2\text{S} - \text{SnS}_2 - \text{P}_2\text{S}_5$ при 500 К представлено на рис. 3.23. У результаті експериментальних досліджень квазіпотрійної системи було визначено існування 10 однофазних полів: α' - Cu_2S , SnS_2 , P_2S_5 , Cu_4SnS_4 , β - Cu_2SnS_3 , γ - $\text{Cu}_2\text{Sn}_4\text{S}_9$, δ - Cu_7PS_6 , ε - Cu_3PS_4 , $\text{SnP}_4\text{S}_{12}$, SnP_2S_7 , які формують двофазні: $\alpha' + \delta$, $\delta + \varepsilon$, $\varepsilon + \text{P}_2\text{S}_5$, $\alpha' + \text{Cu}_4\text{SnS}_4$, $\text{Cu}_4\text{SnS}_4 + \beta$, $\beta + \gamma$, $\gamma + \text{SnS}_2$, $\text{SnS}_2 + \text{SnP}_2\text{S}_7$, $\text{SnP}_2\text{S}_7 + \text{SnP}_4\text{S}_{12}$, $\text{SnP}_4\text{S}_{12} + \text{P}_2\text{S}_5$, $\delta + \text{Cu}_4\text{SnS}_4$, $\delta + \beta$, $\varepsilon + \beta$, $\varepsilon + \gamma$, $\varepsilon + \text{SnS}_2$, $\varepsilon + \text{SnP}_2\text{S}_7$, $\varepsilon + \text{SnP}_4\text{S}_{12}$ та трьохфазні: $\alpha' + \text{Cu}_4\text{SnS}_4 + \delta$, $\text{Cu}_4\text{SnS}_4 + \beta + \delta$,

$\varepsilon + \delta + \beta$, $\varepsilon + \beta + \gamma$, $\varepsilon + \gamma + \text{SnS}_2$, $\varepsilon + \text{SnS}_2 + \text{SnP}_2\text{S}_7$, $\varepsilon + \text{SnP}_2\text{S}_7 + \text{SnP}_4\text{S}_{12}$, $\varepsilon + \text{SnP}_4\text{S}_{12} + \text{P}_2\text{S}_5$ області. Розчинність на основі Cu_7PS_6 , Cu_3PS_4 , Cu_2SnS_3 , $\text{Cu}_2\text{Sn}_4\text{S}_9$ становить ~ 5 мол. %, на основі інших компонентів є незначною. Порівняно з аналогічною германій-вмісною системою, області твердих розчинів на основі вихідних бінарних та тернарних сполук є незначними.

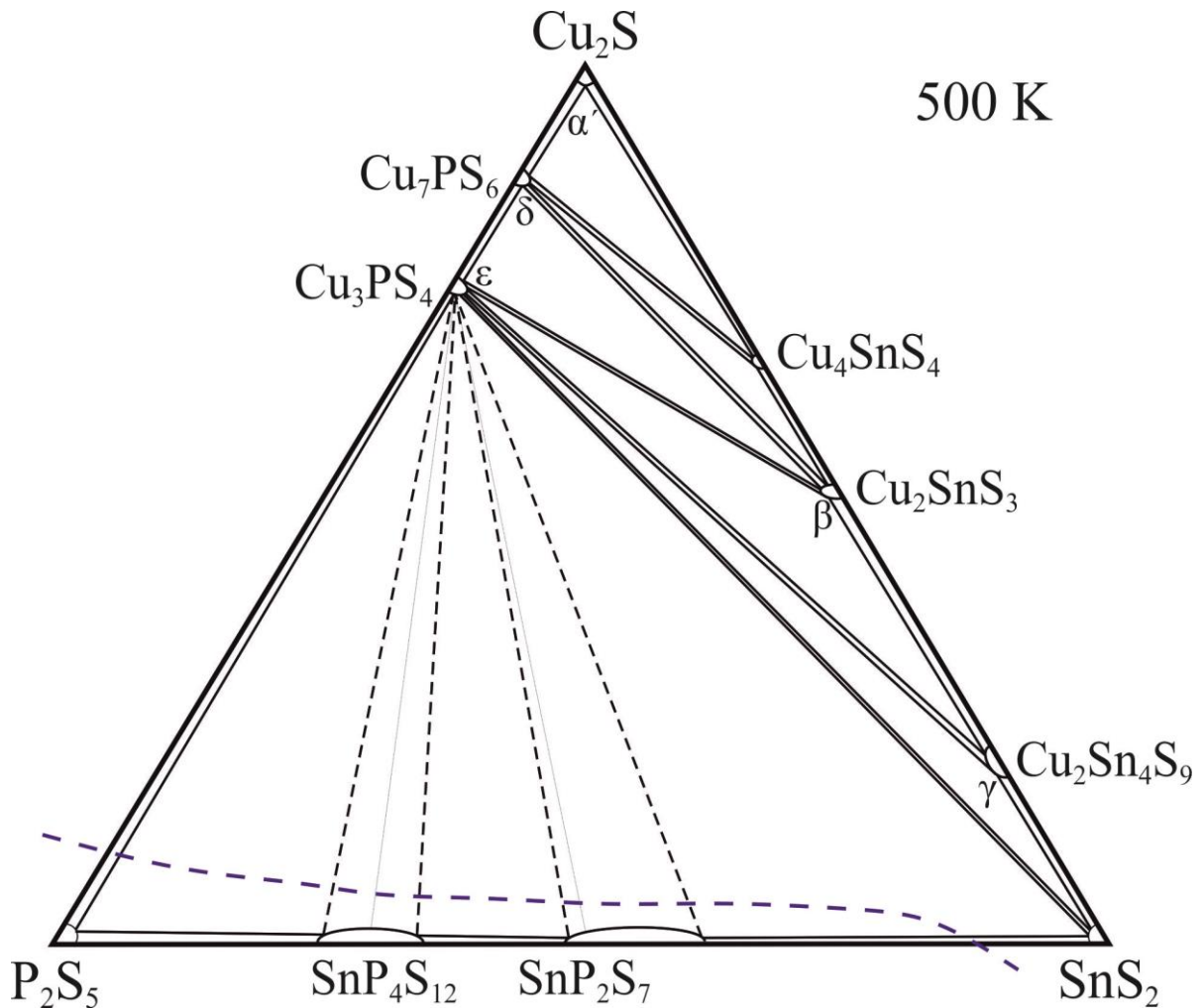


Рис. 3.23. Ізотермічний переріз системи $\text{Cu}_2\text{S} - \text{SnS}_2 - \text{P}_2\text{S}_5$ при 500 К

3.3. Система $\text{Cu}_2\text{S} - \text{As}_2\text{S}_3 - \text{GeS}_2$

Для дослідження фазових рівноваг в квазіпотрійній системі $\text{Cu}_2\text{S} - \text{As}_2\text{S}_3 - \text{GeS}_2$ було синтезовано близько 50 сплавів, їх хімічний та фазовий склад наведений на рис. 3.24. При 500 К в системі $\text{Cu}_2\text{S} - \text{As}_2\text{S}_3 - \text{GeS}_2$ підтверджено існування

тернарних фаз Cu_3AsS_3 , $\text{Cu}_6\text{As}_4\text{S}_9$, Cu_8GeS_6 , Cu_4GeS_4 , Cu_2GeS_3 (табл. Дод. Г, рис. 3.2, рис. 3.25).

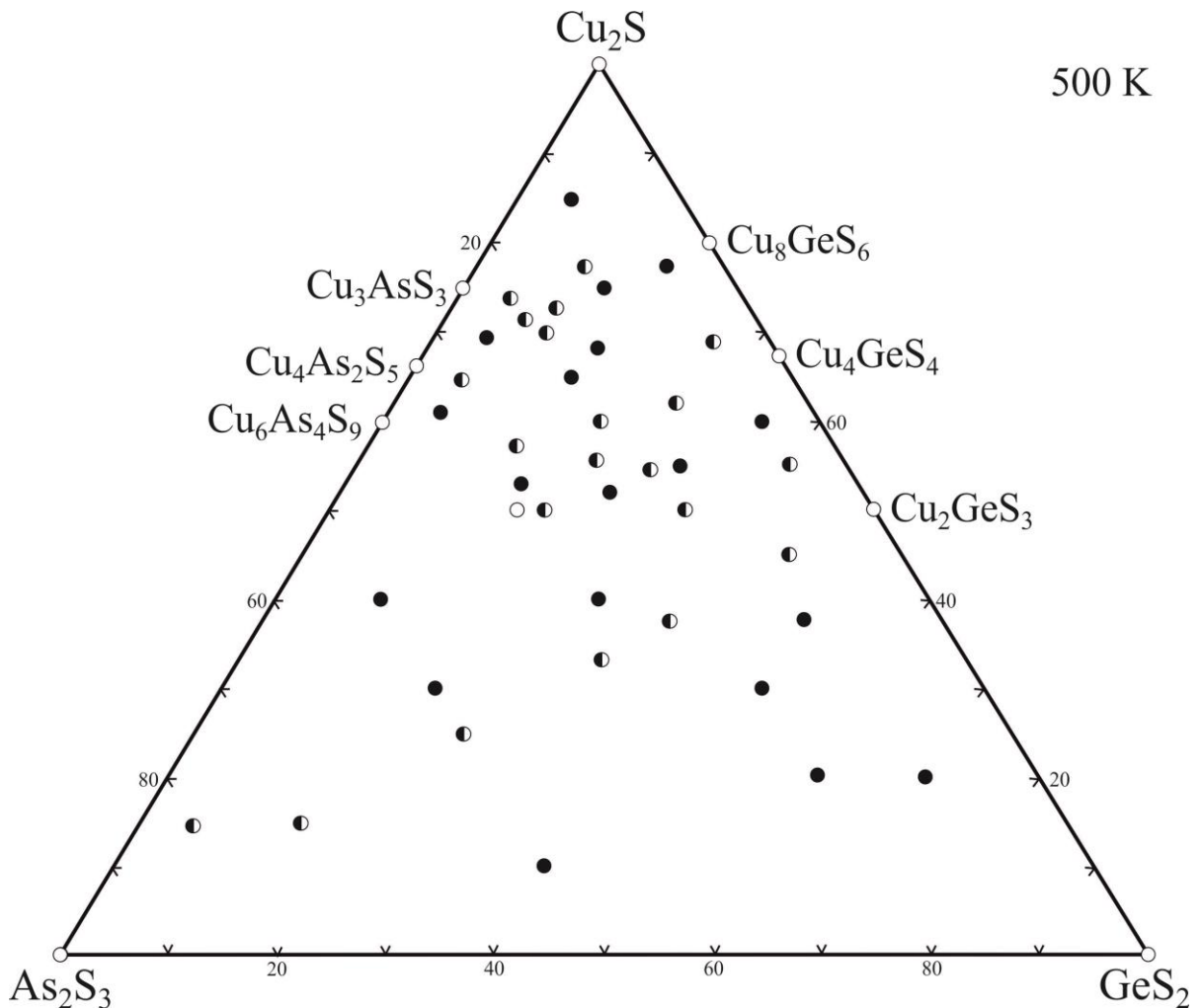


Рис. 3.24. Хімічний та фазовий склад сплавів системи $\text{Cu}_2\text{S} - \text{As}_2\text{S}_3 - \text{GeS}_2$

Відомо [113], що сполука складу $\text{Cu}_4\text{As}_2\text{S}_5$ (33,3 мол. % As_2S_3) (піротіоарсеніт), яка також ідентифікована за 500 К, має моноклінну сингонію, розкладається перитектично та є близькоспорідненою з $\text{Cu}_6\text{As}_4\text{S}_9$ (40 мол. % As_2S_3) (синнерит); обидві потрійні фази мають структуру сфалериту. За наведених умов синтезу існування потрійних фаз Cu_5AsS_4 , CuAsS_2 , що наведені в літературних джерелах [230], не підтверджено.

На рис. 3.25 наведена теоретична дифрактограма As_2S_3 , так як одержати арсен (III) сульфід в кристалічному стані нам не вдалося, лише в склоподібному.

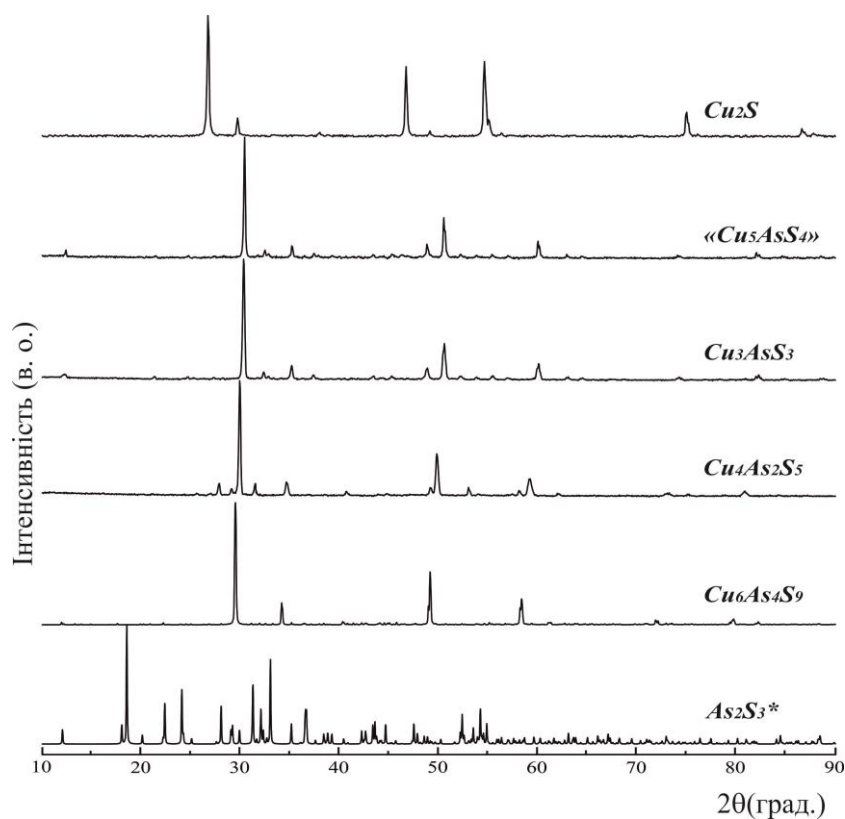


Рис. 3.25. Дифрактограми бінарних та тернарних сполук системи $Cu_2S - As_2S_3$
 (* дифрактограма зразка As_2S_3 наведена з [36])

3.3.1. Ізотермічний переріз системи $Cu_2S - As_2S_3 - GeS_2$ при 500 К

За наведених умов синтезу в квазіпотрійній системі $Cu_2S - As_2S_3 - GeS_2$ [233] існують дев'ять однофазних полів: Cu_2S , As_2S_3 , GeS_2 , Cu_3AsS_3 , $Cu_4As_2S_5$, $Cu_6As_4S_9$, Cu_8GeS_6 , Cu_4GeS_4 , Cu_2GeS_3 . Крім цього, при вивченні фазових рівноваг у підсистемі $As_2S_3 - Cu_6As_4S_9 - Cu_2GeS_3$, встановлено існування нової тетрафазної фази $Cu_6As_4GeS_{11}$. Ця сполука за температури відпалу утворює двофазні рівновазі з трьома компонентами системи $Cu_6As_4S_9$, Cu_2GeS_3 , As_2S_3 : $Cu_6As_4GeS_{11} - Cu_6As_4S_9$, $Cu_6As_4GeS_{11} - Cu_2GeS_3$, $Cu_6As_4GeS_{11} - As_2S_3$. На рис. 3.26 представлено порошкограми окремих зразків перерізу $Cu_6As_4GeS_{11} - Cu_2GeS_3$, на яких чітко відображаються відбиття тільки двох вихідних фаз.

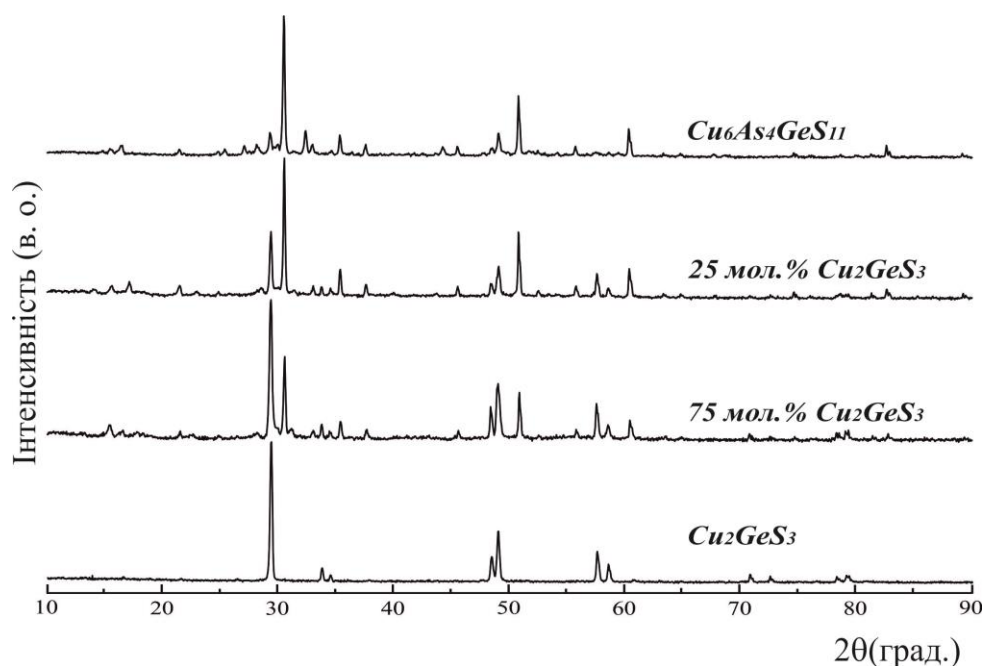


Рис. 3.26. Дифрактограми зразків перерізу $\text{Cu}_6\text{As}_4\text{GeS}_{11} - \text{Cu}_2\text{GeS}_3$

Всі три тернарні сполуки на бічній стороні $\text{Cu}_2\text{S} - \text{GeS}_2$ перебувають у рівновазі з Cu_3AsS_3 . На рис. 3.27 наведено окремі порошкограми зразків системи $\text{Cu}_3\text{AsS}_3 - \text{Cu}_2\text{GeS}_3$, які містять відбиття обох вихідних тернарних сполук, тобто є двофазними. З цього слідує, що перерізи $\text{Cu}_3\text{AsS}_3 - \text{Cu}_8\text{GeS}_6$, $\text{Cu}_3\text{AsS}_3 - \text{Cu}_4\text{GeS}_4$ та $\text{Cu}_3\text{AsS}_3 - \text{Cu}_2\text{GeS}_3$ є квазібінарними в підсолідусній області при 300 К.

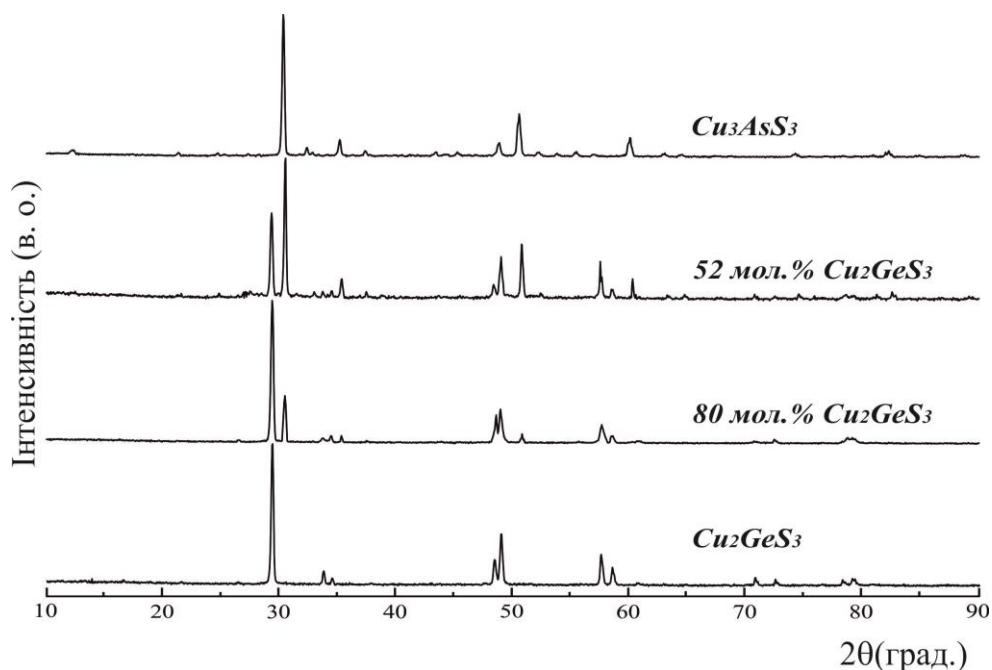


Рис. 3.27. Дифрактограми зразків перерізу $\text{Cu}_3\text{AsS}_3 - \text{Cu}_2\text{GeS}_3$

Крім цього, сполука еквімолярного складу Cu_2GeS_3 перебуває ще у рівновазі з $\text{Cu}_4\text{As}_2\text{S}_5$, $\text{Cu}_6\text{As}_4\text{S}_9$ та As_2S_3 . На рис. 3.28 наведена порошкограма зразка складу 55 мол. % Cu_2S – 22 мол. % As_2S_3 – 23 мол. % GeS_2 , що потрапляє на перетин двох перерізів $\text{Cu}_6\text{As}_4\text{GeS}_{11}$ – Cu_4GeS_4 та $\text{Cu}_6\text{As}_4\text{S}_9$ – Cu_2GeS_3 . На дифрактограмі наявні відбиття $\text{Cu}_6\text{As}_4\text{S}_9$ та Cu_2GeS_3 , рефлекси інших двох сполук відсутні.

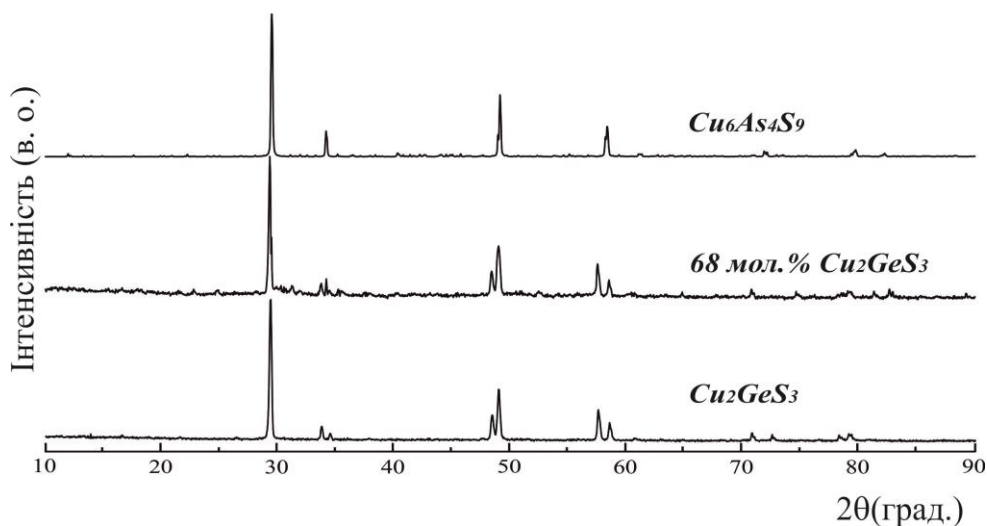


Рис. 3.28. Дифрактограми зразків перерізу $\text{Cu}_6\text{As}_4\text{S}_9$ – Cu_2GeS_3

Фазові рівноваги в квазіпотрійній системі Cu_2S – As_2S_3 – GeS_2 за температури 500 К представлені ізотермічним перерізом (рис. 3.29).

Встановлено існування 18 двофазних: Cu_2S – Cu_3AsS_3 , Cu_3AsS_3 – $\text{Cu}_4\text{As}_2\text{S}_5$, $\text{Cu}_4\text{As}_2\text{S}_5$ – $\text{Cu}_6\text{As}_4\text{S}_9$, $\text{Cu}_6\text{As}_4\text{S}_9$ – As_2S_3 , Cu_2S – Cu_8GeS_6 , Cu_8GeS_6 – Cu_4GeS_4 , Cu_4GeS_4 – Cu_2GeS_3 , Cu_2GeS_3 – GeS_2 , GeS_2 – As_2S_3 , Cu_3AsS_3 – Cu_8GeS_6 , Cu_3AsS_3 – Cu_4GeS_4 , Cu_3AsS_3 – Cu_2GeS_3 , $\text{Cu}_4\text{As}_2\text{S}_5$ – Cu_2GeS_3 , $\text{Cu}_6\text{As}_4\text{S}_9$ – Cu_2GeS_3 , $\text{Cu}_6\text{As}_4\text{S}_9$ – $\text{Cu}_6\text{As}_4\text{GeS}_{11}$, As_2S_3 – $\text{Cu}_6\text{As}_4\text{GeS}_{11}$, $\text{Cu}_6\text{As}_4\text{GeS}_{11}$ – Cu_2GeS_3 , As_2S_3 – Cu_2GeS_3 та 9 трьохфазних: Cu_2S – Cu_3AsS_3 – Cu_8GeS_6 , Cu_3AsS_3 – Cu_8GeS_6 – Cu_4GeS_4 , Cu_3AsS_3 – Cu_4GeS_4 – Cu_2GeS_3 , $\text{Cu}_4\text{As}_2\text{S}_5$ – Cu_3AsS_3 – Cu_2GeS_3 , $\text{Cu}_6\text{As}_4\text{S}_9$ – $\text{Cu}_4\text{As}_2\text{S}_5$ – Cu_2GeS_3 , As_2S_3 – $\text{Cu}_6\text{As}_4\text{S}_9$ – $\text{Cu}_6\text{As}_4\text{GeS}_{11}$, $\text{Cu}_6\text{As}_4\text{S}_9$ – Cu_2GeS_3 – $\text{Cu}_6\text{As}_4\text{GeS}_{11}$, As_2S_3 – $\text{Cu}_6\text{As}_4\text{GeS}_{11}$ – Cu_2GeS_3 , As_2S_3 – Cu_2GeS_3 – GeS_2 областей.

Розчинність на основі усіх бінарних та тернарних сполук є незначною.

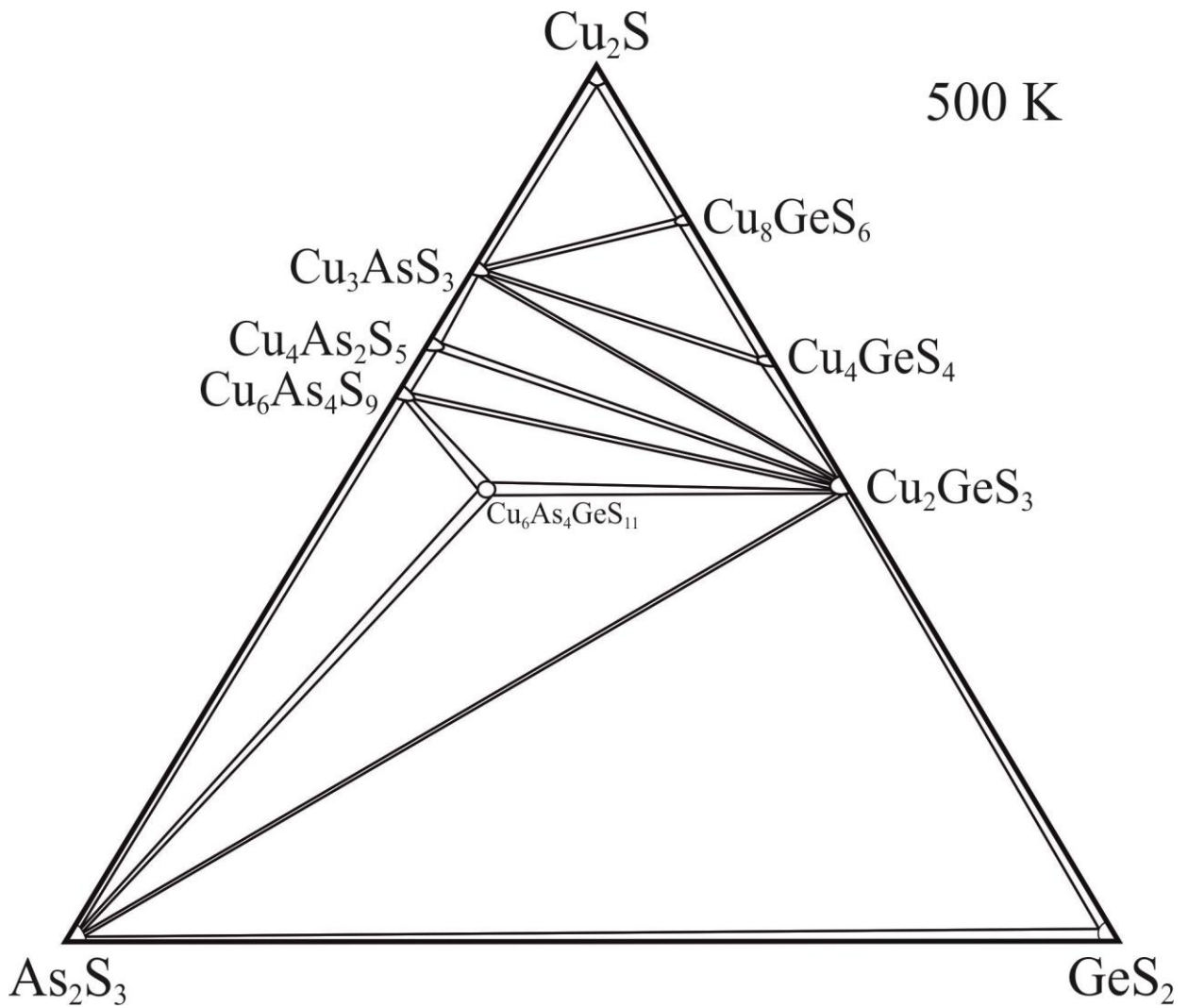


Рис. 3.29. Ізотермічний переріз системи $\text{Cu}_2\text{S} - \text{As}_2\text{S}_3 - \text{GeS}_2$ при 500 К

3.4. Система $\text{Cu}_2\text{S} - \text{As}_2\text{S}_3 - \text{SnS}_2$

Для дослідження фазових рівноваг в квазіпотрійній системі $\text{Cu}_2\text{S} - \text{As}_2\text{S}_3 - \text{SnS}_2$ було синтезовано близько 55 сплавів, їх хімічний та фазовий склад наведений на рис. 3.30.

При температурі відпалу в системі $\text{Cu}_2\text{S} - \text{As}_2\text{S}_3 - \text{SnS}_2$ підтверджено існування тернарних фаз Cu_3AsS_3 , $\text{Cu}_6\text{As}_4\text{S}_9$, Cu_4SnS_4 , Cu_2SnS_3 та $\text{Cu}_2\text{Sn}_4\text{S}_9$, структура яких встановлена та описана (табл. Дод. Г, рис. 3.16, рис. 3.25).

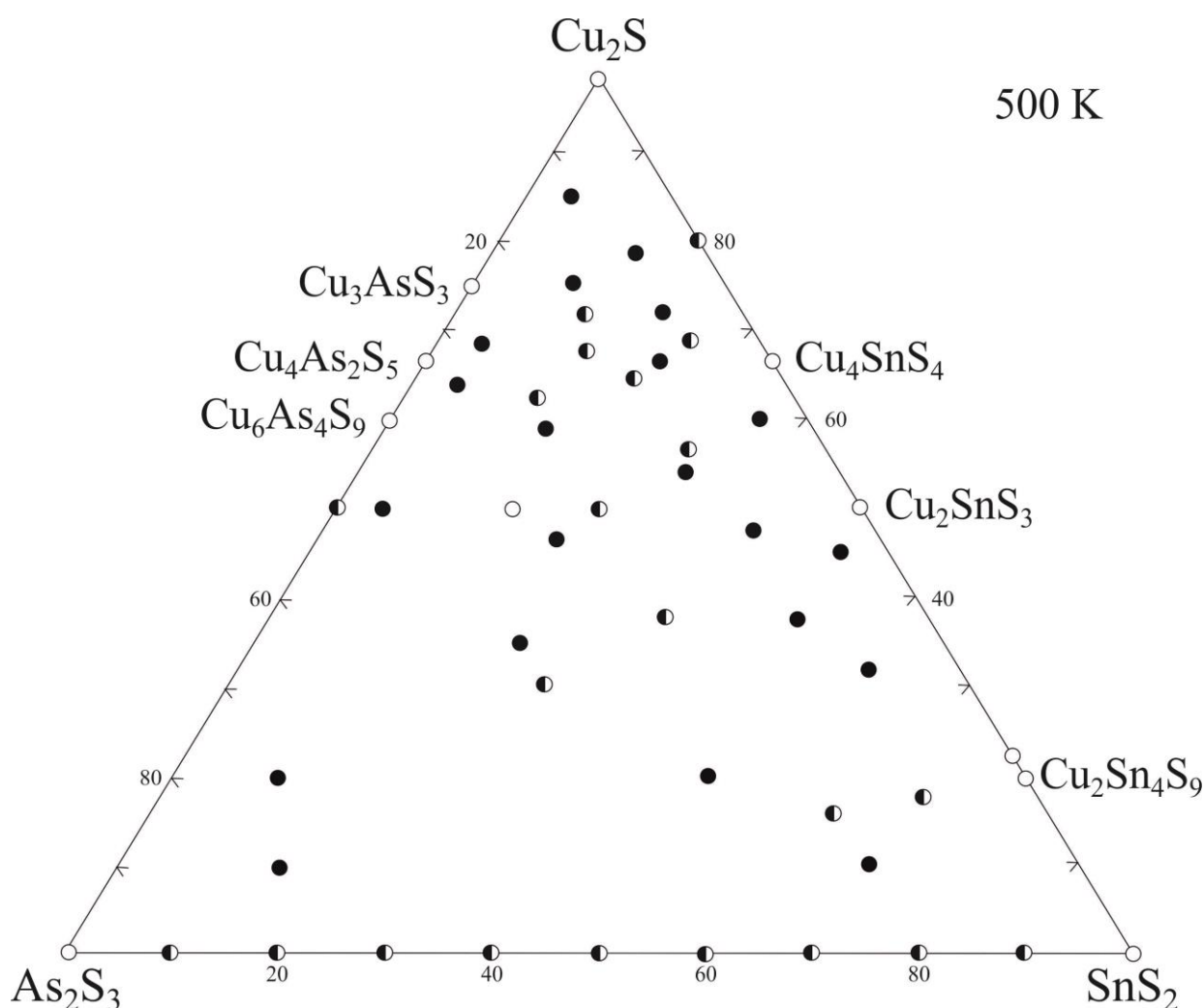


Рис. 3.30. Хімічний та фазовий склад сплавів системи $\text{Cu}_2\text{S} - \text{As}_2\text{S}_3 - \text{SnS}_2$

3.4.1. Переріз $\text{As}_2\text{S}_3 - \text{SnS}_2$

Система $\text{As}_2\text{S}_3 - \text{SnS}_2$ (рис. 3.31) є однією із обмежуючих сторін досліджуваних квазіпотрійних систем $\text{Cu}(\text{Ag})_2\text{S} - \text{As}_2\text{S}_3 - \text{SnS}_2$. В доступних літературних джерелах відсутні відомості про фізико-хімічну взаємодію в цій системі, тому це стало причиною її вивчення. Для дослідження було синтезовано 9 зразків через кожні 10 мол. % у повному концентраційному інтервалі.

Як бачимо дифрактограми сплавів фіксують два набори дифракційних відбиттів індивідуальних фаз, які відповідають бінарним компонентам – арсен (III) сульфїду та станум (IV) сульфїду, що утворюються внаслідок фізико-хімічної взаємодії у системі. Нових фаз не виявлено за наведених умов синтезу.

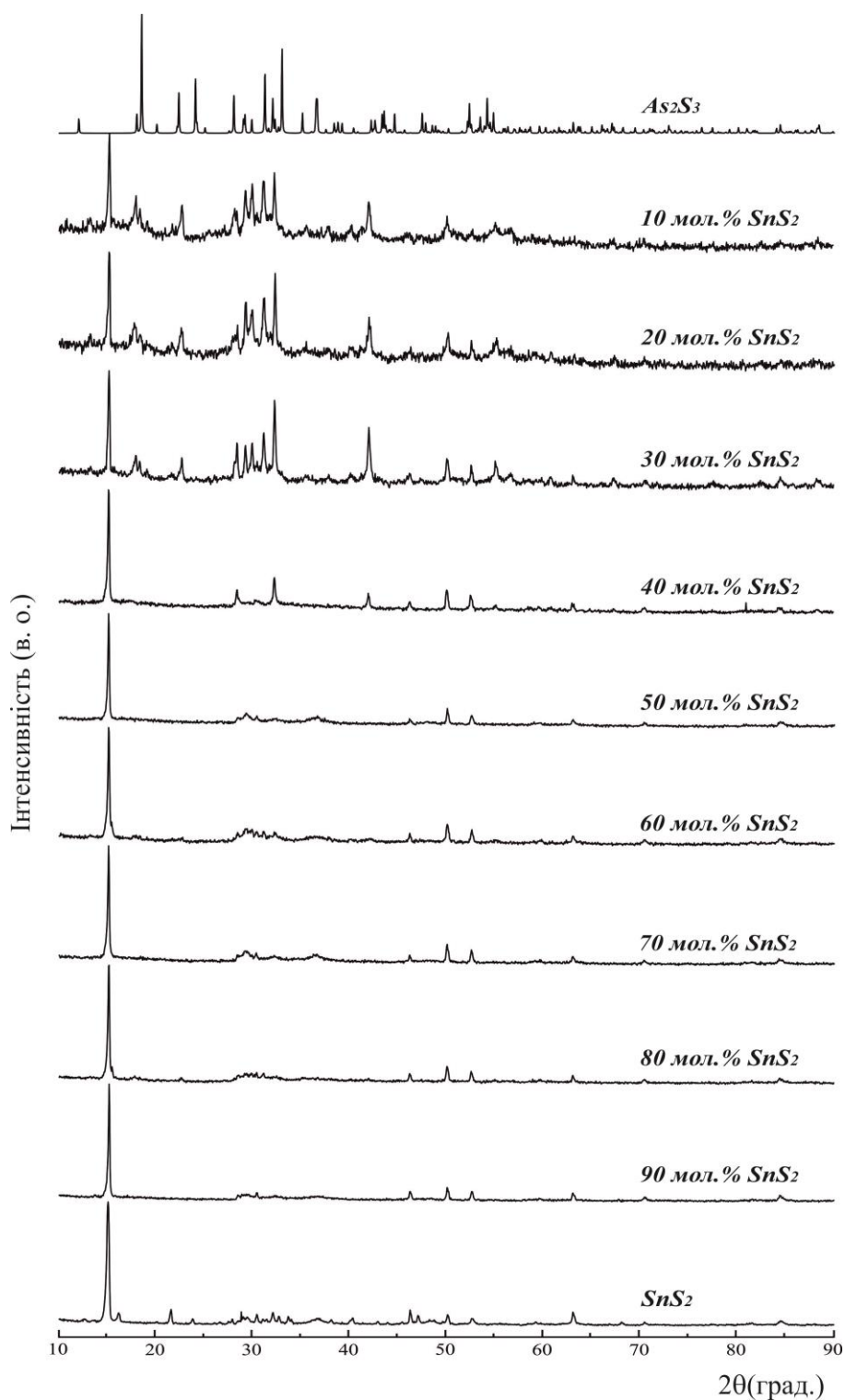


Рис. 3.31. Дифрактограми зразків системи $As_2S_3-SnS_2$

3.4.2. Ізотермічний переріз системи $Cu_2S-As_2S_3-SnS_2$ при 500 К

Фазові рівноваги в квазіпотрійній системі $Cu_2S-As_2S_3-SnS_2$ [232, 233] за температури 500 К було досліджено методом РФА. Вперше встановлено існування

нової тетравної сполуки $\text{Cu}_6\text{As}_4\text{SnS}_{11}$ (50 мол. % Cu_2S – 33,3 мол. % As_2S_3 – 16,7 мол. % SnS_2). Морфологію поверхні зразка було досліджено методом скануючої електронної мікроскопії, результат представлено на рис. 3.32.

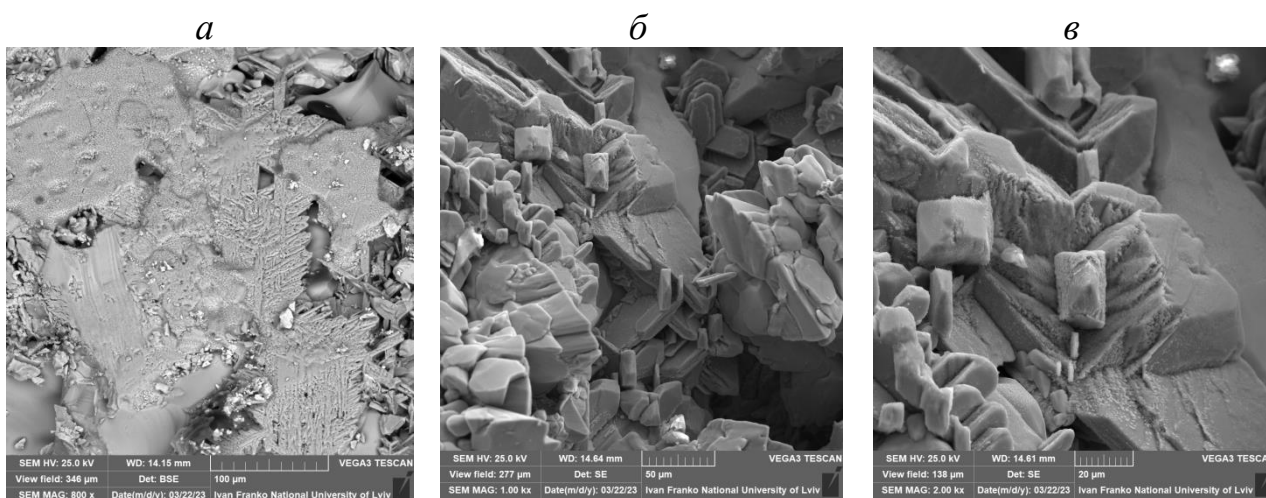


Рис. 3.32. СЕМ-зображення зразка тетравної фази $\text{Cu}_6\text{As}_4\text{SnS}_{11}$ при різному збільшенні: *a* – 800 х, *б* – 1.00 кх, *в* – 2.00 кх

Сполука $\text{Cu}_6\text{As}_4\text{SnS}_{11}$ за температури відпалу перебуває у двофазних рівновагах із тернарними $\text{Cu}_4\text{As}_2\text{S}_5$, $\text{Cu}_6\text{As}_4\text{S}_9$, Cu_2SnS_3 (рис. 3.33) та бінарною As_2S_3 сполуками.

На рис. 3.34 представлено дифрактограму зразка складу 67 мол. % Cu_2S – 18 мол. % As_2S_3 – 15 мол. % SnS_2 , який потрапляє на перетин двох перерізів Cu_3AsS_3 – Cu_2SnS_3 та $\text{Cu}_4\text{As}_2\text{S}_5$ – Cu_4SnS_4 . На рисунку чітко видно відображення двох тернарних сполук Cu_3AsS_3 та Cu_2SnS_3 , що свідчить про те, що існує лише переріз за участі цих сполук.

Дифрактограма зразка складу 62 мол. % Cu_2S – 24 мол. % As_2S_3 – 14 мол. % SnS_2 (рис. 3.35), що потрапляє на перетин двох перерізів $\text{Cu}_4\text{As}_2\text{S}_5$ – Cu_2SnS_3 та $\text{Cu}_6\text{As}_4\text{S}_9$ – Cu_4SnS_4 , має відбиття лише двох фаз $\text{Cu}_4\text{As}_2\text{S}_5$ та Cu_2SnS_3 , тому між цими сполуками існує рівновага.

Зразки, які потрапляють на переріз As_2S_3 – Cu_2SnS_3 (рис. 3.36), мають відбиття лише тернарної сполуки Cu_2SnS_3 (при наведених умов синтезу As_2S_3 перебуває в аморфному стані). З цього слідує, що рівновага буде між As_2S_3 та Cu_2SnS_3 , а не між сполуками $\text{Cu}_6\text{As}_4\text{S}_9$ та SnS_2 .

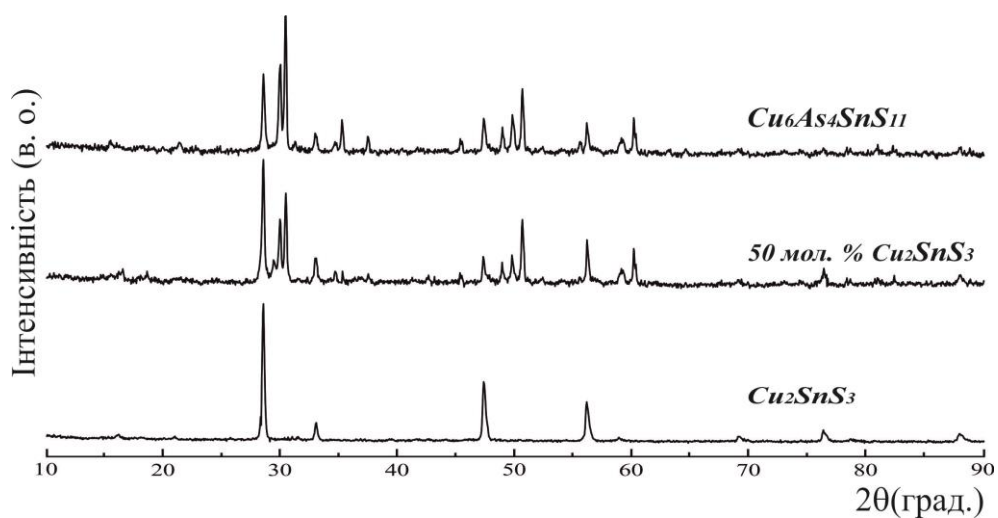


Рис. 3.33. Дифрактограми зразків перерізу $Cu_6As_4SnS_{11} - Cu_2SnS_3$

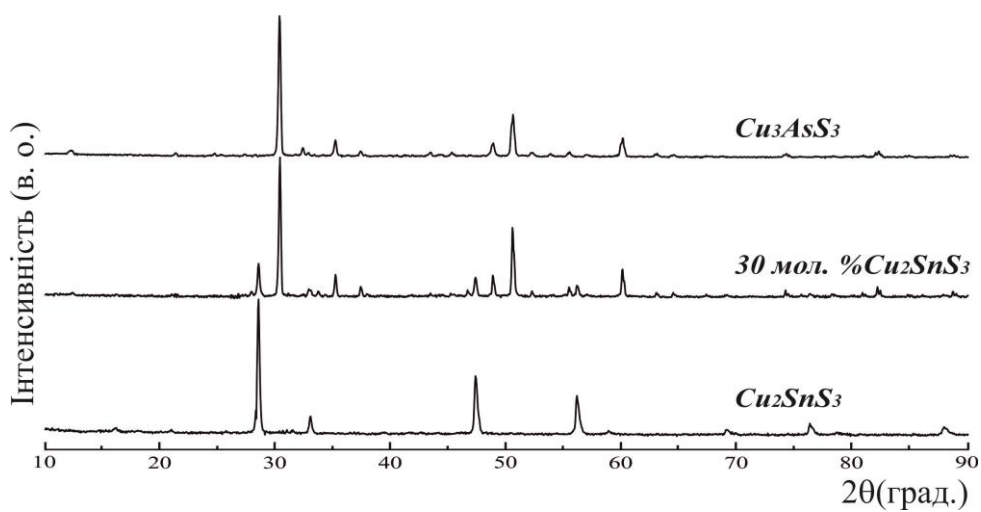


Рис. 3.34. Дифрактограми зразків перерізу $Cu_3AsS_3 - Cu_2SnS_3$

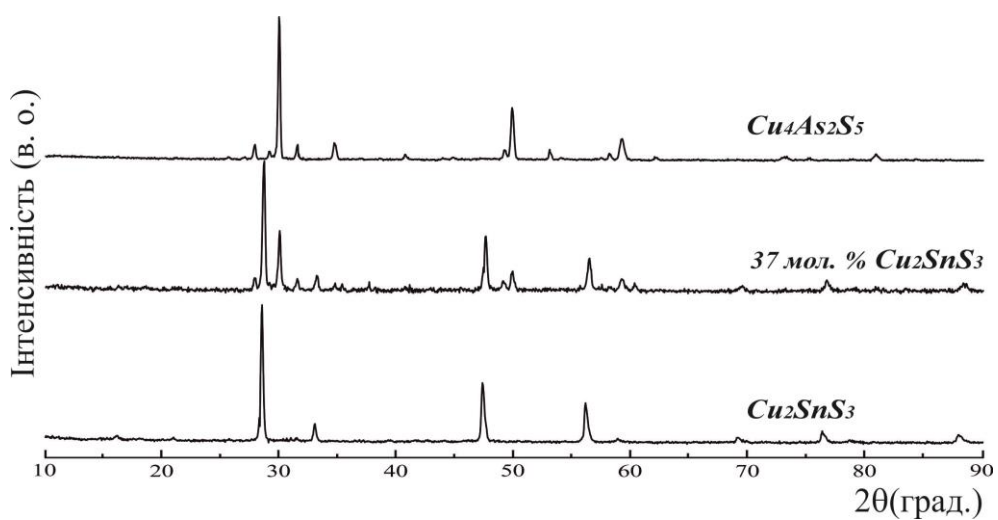


Рис. 3.35. Дифрактограми зразків перерізу $Cu_4As_2S_5 - Cu_2SnS_3$

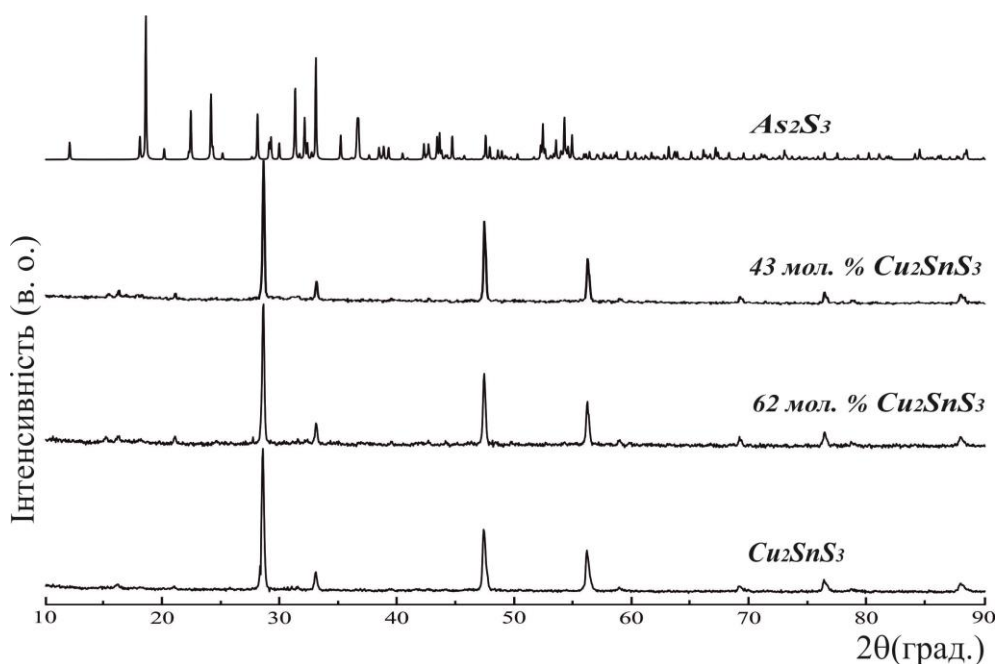


Рис. 3.36. Дифрактограми зразків перерізу $As_2S_3 - Cu_2SnS_3$
 (* дифрактограма зразка As_2S_3 наведена з [36])

Ізотермічний переріз системи $Cu_2S - As_2S_3 - SnS_2$ за температури 500 К представлено на рис. 3.37.

За наведених умов в квазіпотрійній системі існують десять однофазних: Cu_2S , As_2S_3 , SnS_2 , Cu_3AsS_3 , $Cu_4As_2S_5$, $Cu_6As_4S_9$, Cu_4SnS_4 , Cu_2SnS_3 , $Cu_2Sn_4S_9$, $Cu_6As_4SnS_{11}$; вісімнадцять двофазних: $Cu_2S - Cu_3AsS_3$, $Cu_3AsS_3 - Cu_4As_2S_5$, $Cu_4As_2S_5 - Cu_6As_4S_9$, $Cu_6As_4S_9 - As_2S_3$, $Cu_2S - Cu_4SnS_4$, $Cu_4SnS_4 - Cu_2SnS_3$, $Cu_2SnS_3 - Cu_2Sn_4S_9$, $Cu_2Sn_4S_9 - SnS_2$, $SnS_2 - As_2S_3$, $Cu_3AsS_3 - Cu_4SnS_4$, $Cu_3AsS_3 - Cu_2SnS_3$, $Cu_4As_2S_5 - Cu_2SnS_3$, $Cu_4As_2S_5 - Cu_6As_4SnS_{11}$, $Cu_6As_4S_9 - Cu_6As_4SnS_{11}$, $Cu_6As_4SnS_{11} - Cu_2SnS_3$, $Cu_6As_4SnS_{11} - As_2S_3$, $As_2S_3 - Cu_2SnS_3$, $As_2S_3 - Cu_2Sn_4S_9$; дев'ять трифазних полів: $Cu_2S - Cu_3AsS_3 - Cu_4SnS_4$, $Cu_3AsS_3 - Cu_4SnS_4 - Cu_2SnS_3$, $Cu_4As_2S_5 - Cu_3AsS_3 - Cu_2SnS_3$, $Cu_4As_2S_5 - Cu_6As_4SnS_{11} - Cu_2SnS_3$, $Cu_4As_2S_5 - Cu_6As_4SnS_{11} - Cu_6As_4S_9$, $As_2S_3 - Cu_6As_4S_9 - Cu_6As_4SnS_{11}$, $As_2S_3 - Cu_6As_4SnS_{11} - Cu_2SnS_3$, $As_2S_3 - Cu_2SnS_3 - Cu_2Sn_4S_9$, $As_2S_3 - Cu_2Sn_4S_9 - SnS_2$.

Розчинність на основі усіх бінарних та тернарних сполук є незначною, за винятком $Cu_2Sn_4S_9$ по перерізу $Cu_2S - SnS_2$.

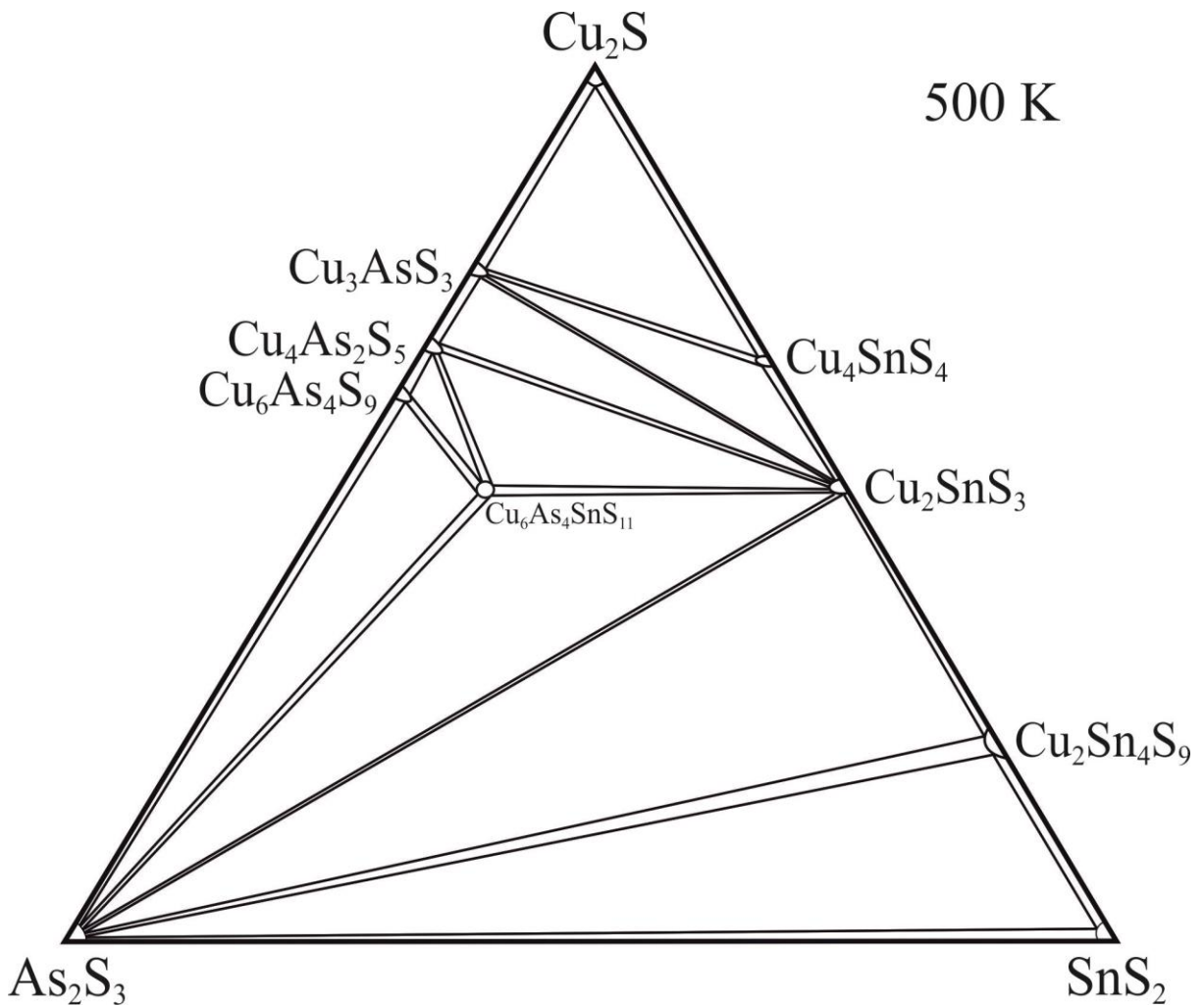


Рис. 3.37. Ізотермічний переріз системи $\text{Cu}_2\text{S} - \text{As}_2\text{S}_3 - \text{SnS}_2$ при 500 К

3.5. Система $\text{Cu}_2\text{S} - \text{Sb}_2\text{S}_3 - \text{GeS}_2$

Для дослідження фазових рівноваг в квазіпотрійній системі $\text{Cu}_2\text{S} - \text{Sb}_2\text{S}_3 - \text{GeS}_2$ було синтезовано близько 35 сплавів, їх хімічний та фазовий склад наведений на рис. 3.38.

За умов експерименту (500 К) в системі $\text{Cu}_2\text{S} - \text{Sb}_2\text{S}_3 - \text{GeS}_2$ підтверджено існування 5 тернарних сполук: Cu_3SbS_3 , CuSbS_2 , Cu_8GeS_6 , Cu_4GeS_4 , Cu_2GeS_3 (табл. Дод. Г, рис. 3.2, рис. 3.39), а існування сполуки CuSb_5S_8 про яку повідомляють в літературних джерелах [60], не підтверджено. Дифрактограма фази « CuSb_5S_8 » містить відбиття, що належать CuSbS_2 (ПГ $Pnma$) та Sb_2S_3 (ПГ $Pnma$), тобто сплав є двофазним.

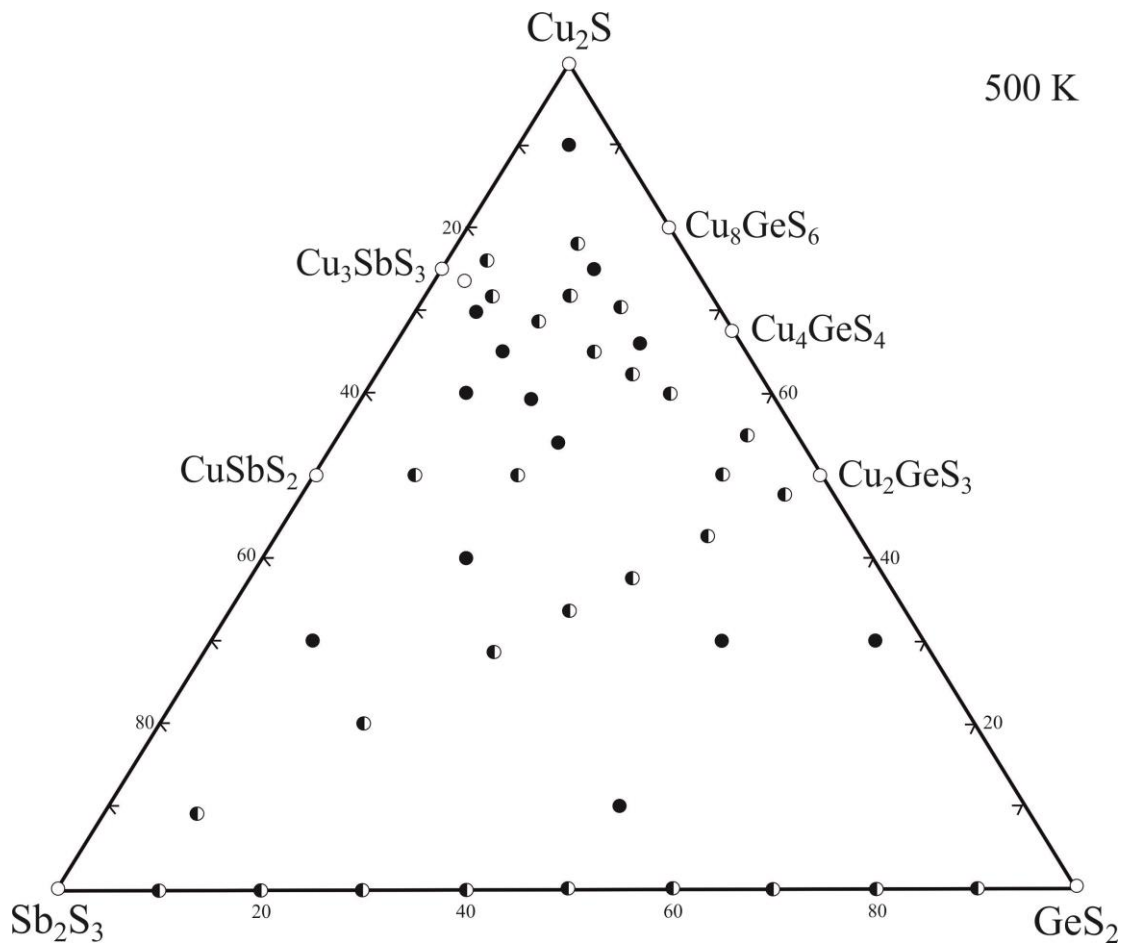


Рис. 3.38. Хімічний та фазовий склад сплавів системи $\text{Cu}_2\text{S} - \text{Sb}_2\text{S}_3 - \text{GeS}_2$

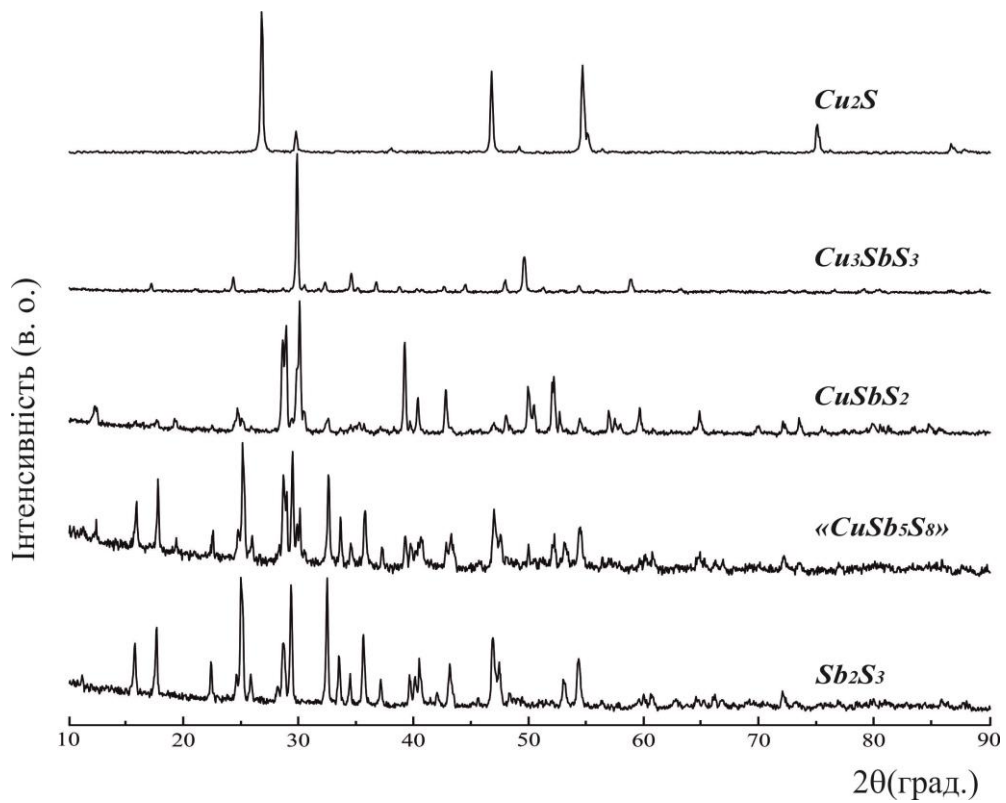


Рис. 3.39. Дифрактограми бінарних та тернарних сполук системи $\text{Cu}_2\text{S} - \text{Sb}_2\text{S}_3$

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

Фазові рівноваги у системі $\text{Sb}_2\text{S}_3 - \text{GeS}_2$, яка є квазібінарним перерізом потрійної системи $\text{Sb} - \text{Ge} - \text{S}$, було досліджено методами РФА та ДТА на 9 сплавах через кожні 10 мол. %.

Діаграма стану $\text{Sb}_2\text{S}_3 - \text{GeS}_2$ евтектичного типу (рис. 3.40). Ліквідус складається з двох ділянок, які відповідають кристалізації β -твердого розчину на основі Sb_2S_3 та кристалізації GeS_2 . Евтектика плавиться при 747 К і складі 35 мол. % GeS_2 .

При температурі відпалу на дифрактограмах усіх зразків спостерігались лише системи рефлексів, що відповідали бінарній фазі – германій (IV) сульфіді. Нових тернарних сполук нами не ідентифіковано. Результати рентгенофазового аналізу зразків квазібінарної системи представлено на рис. 3.41.

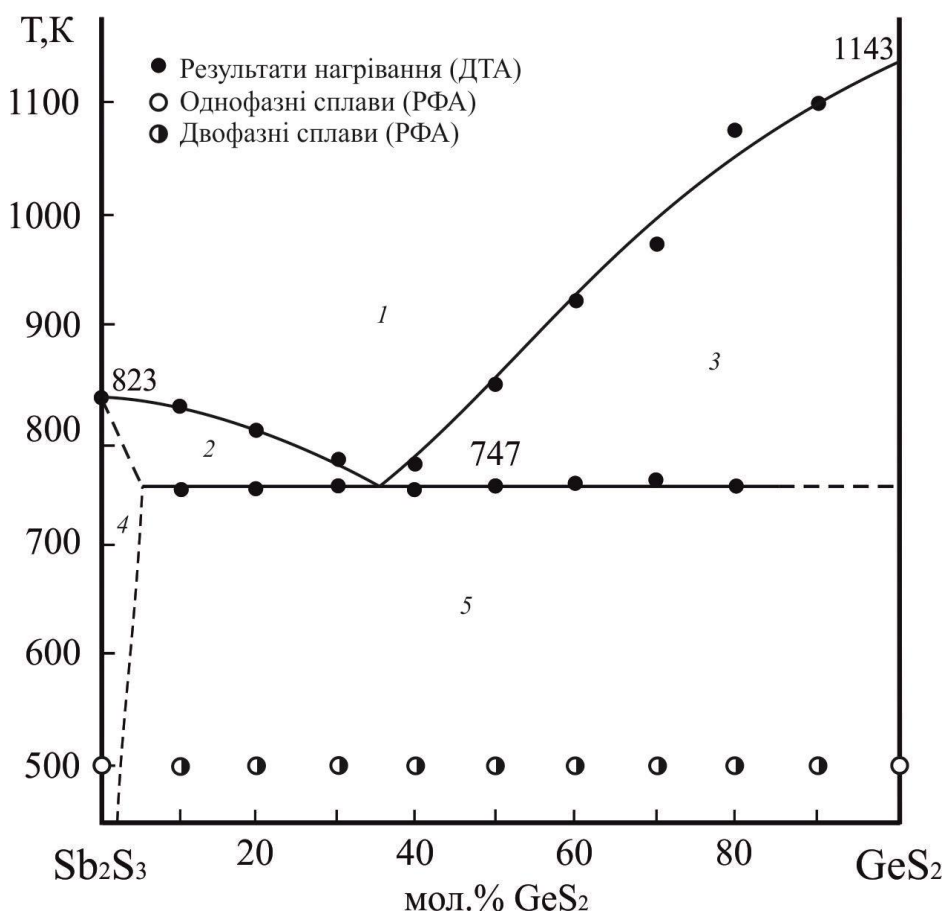


Рис. 3.40. Діаграма стану системи $\text{Sb}_2\text{S}_3 - \text{GeS}_2$
(1 – L; 2 – L+ β ; 3 – L+ GeS_2 ; 4 – β ; 5 – β + GeS_2)

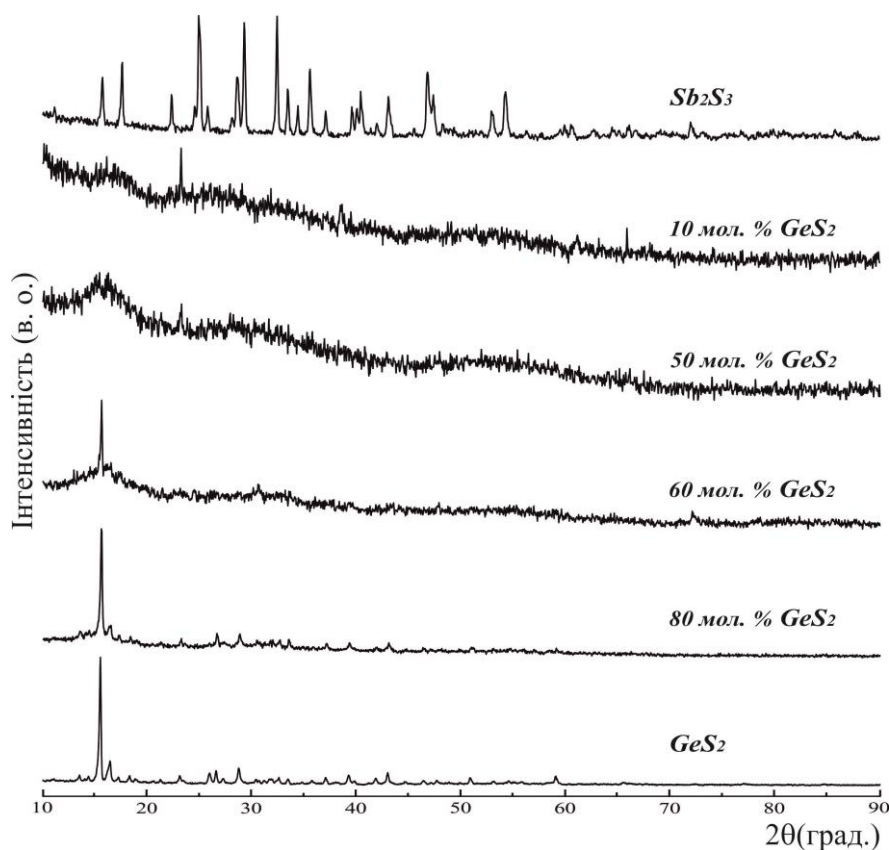


Рис. 3.41. Дифрактограми зразків системи $Sb_2S_3 - GeS_2$

Зразки з вмістом 10-60 мол. % GeS_2 за даних умов є склом чи склокристалами, про що також повідомляють в літературі [156]. Це також підтверджують результати робіт [234], де вказується на двофазність скла.

3.5.2. Переріз $Cu_3SbS_3 - Cu_2GeS_3$

За результатами РФА і ДТА сплавів побудовано діаграму стану системи $Cu_3SbS_3 - Cu_2GeS_3$ (рис. 3.42). Солідус системи представлений евтектичним процесом $L \leftrightarrow \gamma' + \varepsilon$ (γ' , ε – тверді розчини на основі Cu_3SbS_3 та Cu_2GeS_3 відповідно) з координатами евтектичної точки: 7 мол. % Cu_2GeS_3 при 820 К. Горизонталь при 760 К відповідає перитектоїдному перетворенню на основі Cu_3SbS_3 . Дифрактограми окремих сплавів представлено на рис. 3.43.

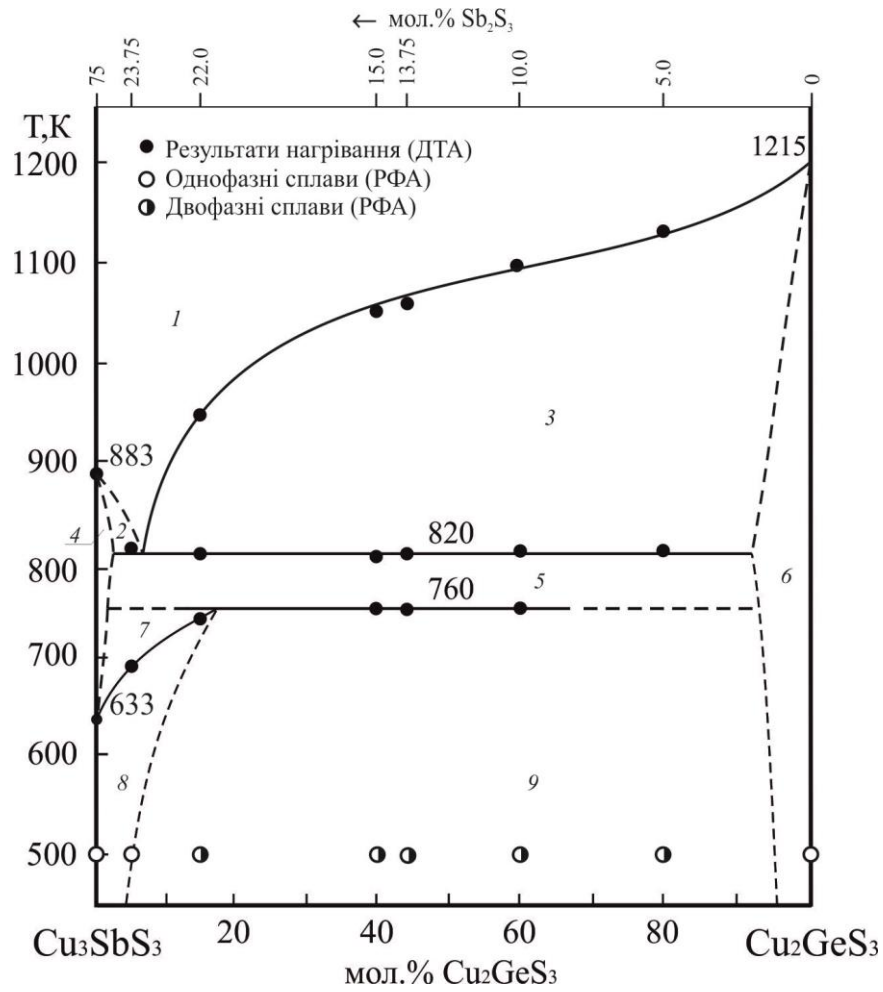


Рис. 3.42. Діаграма стану системи $\text{Cu}_3\text{SbS}_3 - \text{Cu}_2\text{GeS}_3$

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

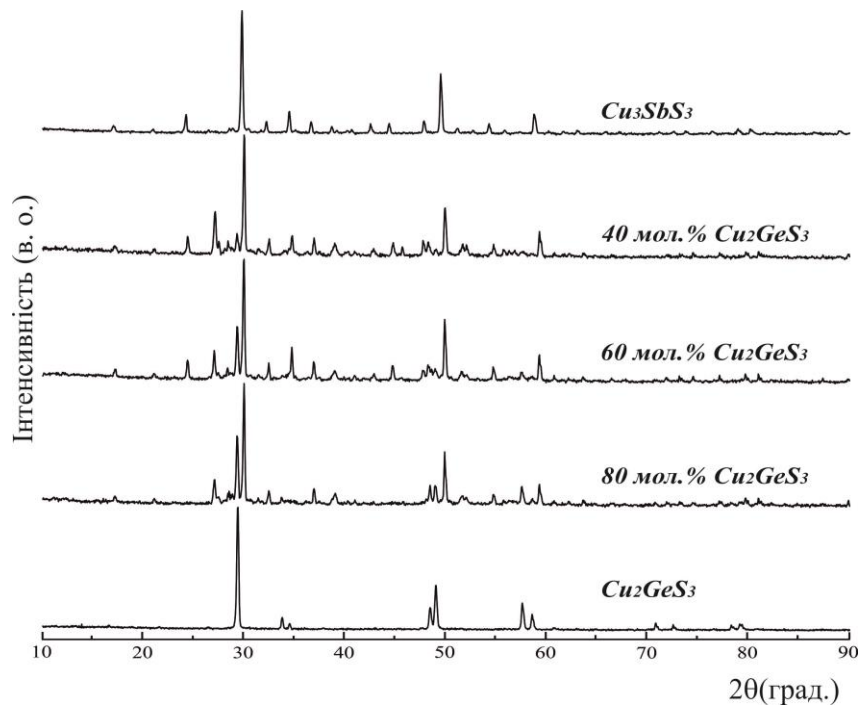


Рис. 3.43. Дифрактограми зразків перерізу $\text{Cu}_3\text{SbS}_3 - \text{Cu}_2\text{GeS}_3$

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

За результатами досліджень побудовано діаграму стану системи $\text{Sb}_2\text{S}_3 - \text{Cu}_2\text{GeS}_3$ (рис. 3.44), яка є евтектичного типу $L \leftrightarrow \beta + \varepsilon$.

Ліквідус системи складається з кривих первинної кристалізації компонентів ε - та β -твердих розчинів на основі Cu_2GeS_3 та Sb_2S_3 відповідно. Координати евтектичної точки 18 мол.% $\text{Cu}_2\text{GeS}_3 - 82$ мол.% Sb_2S_3 , 710 К. Розчинність на основі стибій (III) сульфідів та купрум (I) тіогерманату становить не більше 5 мол. %. Результати РФА наведені на рис. 3.45.

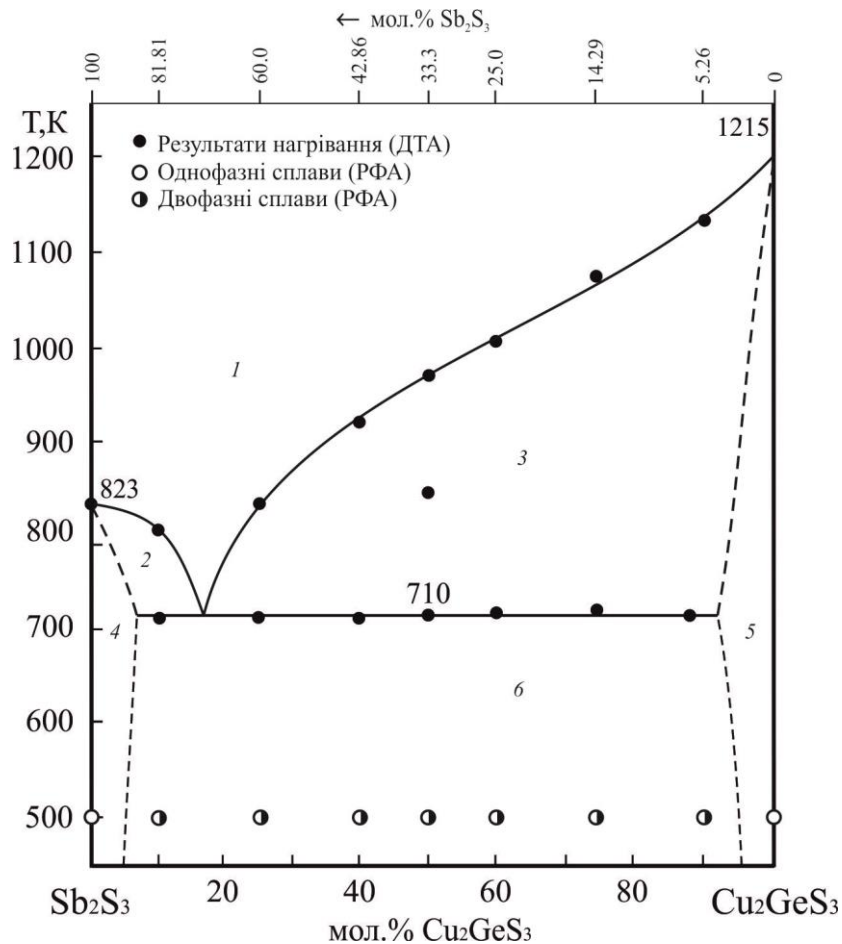


Рис. 3.44. Діаграма стану системи $\text{Sb}_2\text{S}_3 - \text{Cu}_2\text{GeS}_3$

(1 – L; 2 – L+ β ; 3 – L+ ε ; 4 – β ; 5 – ε ; 6 – β + ε)

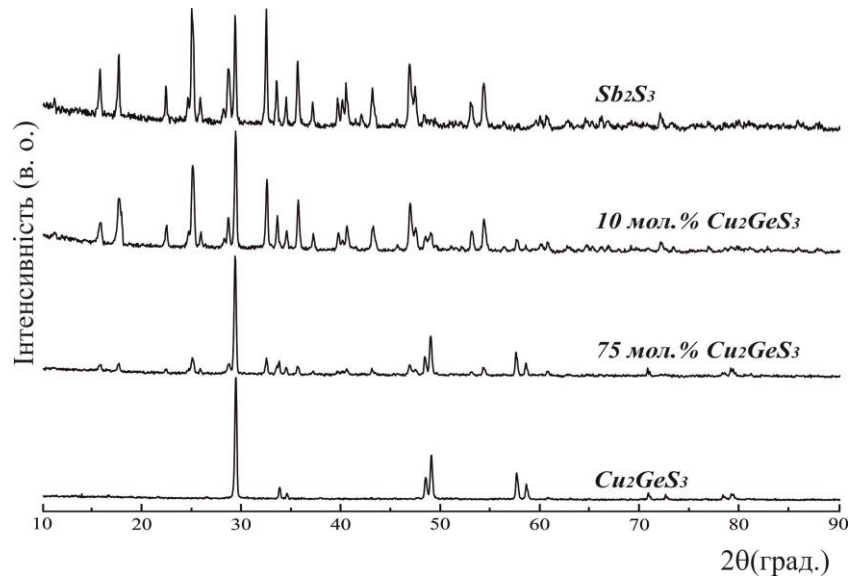


Рис. 3.45. Дифрактограми зразків перерізу $Sb_2S_3 - Cu_2GeS_3$

3.5.4. Ізотермічний переріз системи $Cu_2S - Sb_2S_3 - GeS_2$ при 500 К

Фазові рівноваги в системі $Cu_2S - Sb_2S_3 - GeS_2$ [233, 235] за температури 500 К представлені ізотермічним перерізом (рис. 3.46).

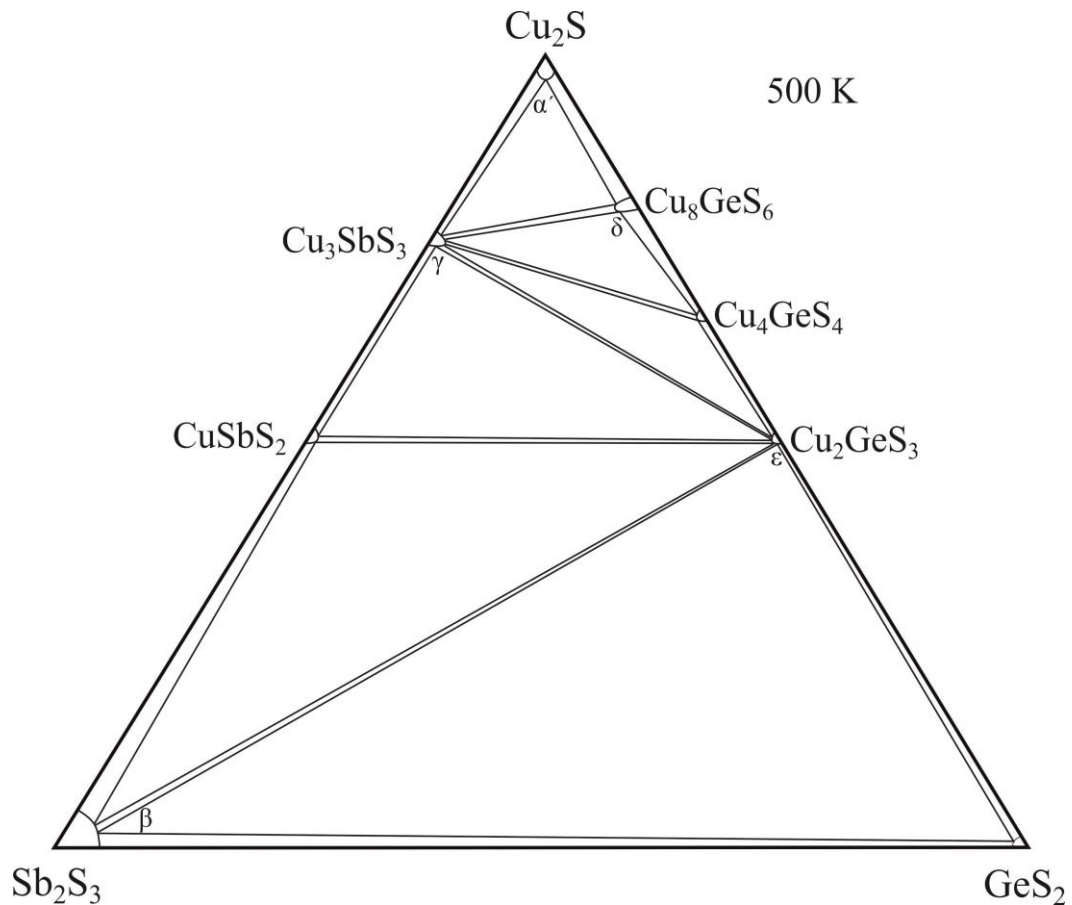


Рис. 3.46. Ізотермічний переріз системи $Cu_2S - Sb_2S_3 - GeS_2$ при 500 К

За цих умов на основі Cu_2S , Sb_2S_3 , Cu_3SbS_3 , Cu_8GeS_6 , Cu_2GeS_3 існують тверді розчини: α' , β , γ , δ , ε в межах 5-10 мол. % по перерізах. У системі існує вісім однофазних: α' , β , GeS_2 , γ , CuSbS_2 , δ , Cu_4GeS_4 , ε ; тринадцять двофазних: $\alpha' - \gamma$, $\gamma - \text{CuSbS}_2$, $\text{CuSbS}_2 - \beta$, $\alpha' - \delta$, $\delta - \text{Cu}_4\text{GeS}_4$, $\text{Cu}_4\text{GeS}_4 - \varepsilon$, $\varepsilon - \text{GeS}_2$, $\beta - \text{GeS}_2$, $\gamma - \delta$, $\gamma - \text{Cu}_4\text{GeS}_4$, $\gamma - \varepsilon$, $\text{CuSbS}_2 - \varepsilon$, $\beta - \varepsilon$; шість трифазних полів: $\alpha' - \gamma - \delta$, $\gamma - \delta - \text{Cu}_4\text{GeS}_4$, $\gamma - \text{Cu}_4\text{GeS}_4 - \varepsilon$, $\text{CuSbS}_2 - \gamma - \varepsilon$, $\beta - \text{CuSbS}_2 - \varepsilon$, $\beta - \varepsilon - \text{GeS}_2$.

Сполука еквімолярного складу Cu_2GeS_3 на перерізі $\text{Cu}_2\text{S} - \text{GeS}_2$ перебуває у рівновазі з Cu_3SbS_3 , CuSbS_2 та Sb_2S_3 .

Рентгенограми проміжних зразків системи $\text{Cu}_3\text{SbS}_3 - \text{Cu}_8\text{GeS}_6$ (рис. 3.47) містять два набори дифракційних відбить, що належать вихідним компонентам чи їх суміш і для дифрактограм з умістом 88-90 мол. % Cu_8GeS_6 характерний набір відбить, що належить до ромбічної структури аргіродиту (ПГ $Pmn2_1$).

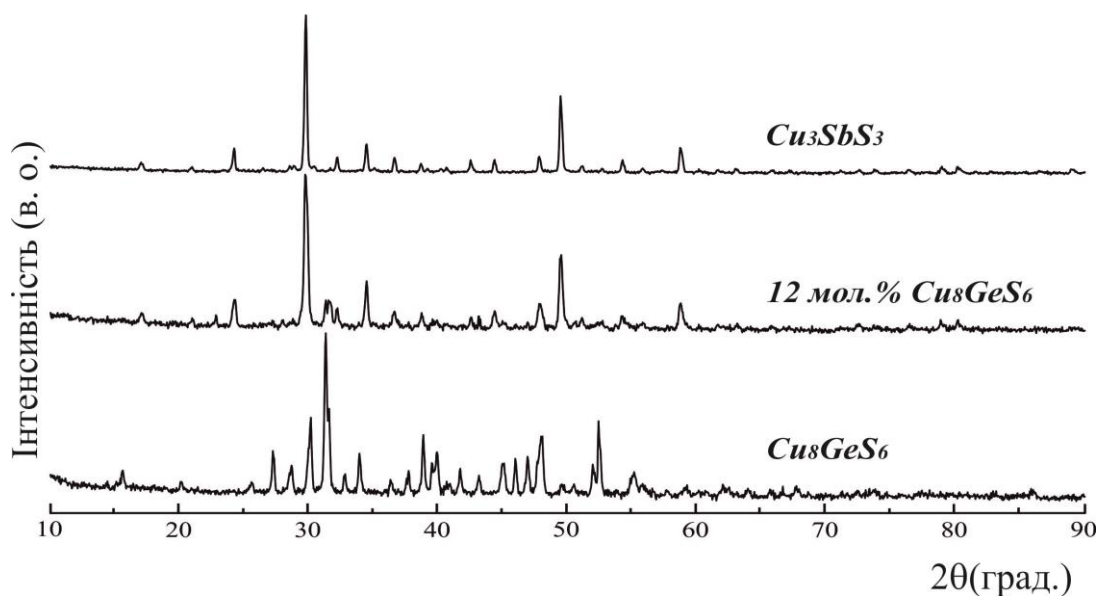


Рис. 3.47. Дифрактограми зразків перерізу $\text{Cu}_3\text{SbS}_3 - \text{Cu}_8\text{GeS}_6$

Кубічну структуру сполуки Cu_8GeS_6 зафіксувати не вдалось. Так як незалежно від умов гарту ВТМ- Cu_8GeS_6 (ПГ $F-43m$) швидко переходить в НТМ- Cu_8GeS_6 (ПГ $Pmn2_1$). Параметри ґратки в межах області гомогенності змінюється від $a=0,70409$, $b=0,6858$, $c=0,9861$ нм для Cu_8GeS_6 до $a=0,6925$, $b=0,6632$, $c=0,9739$ нм.

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

Для дослідження фазових рівноваг в квазіпотрійній системі $\text{Cu}_2\text{S} - \text{Sb}_2\text{S}_3 - \text{SnS}_2$ було синтезовано близько 70 сплавів, їх хімічний та фазовий склад наведений на рис. 3.48.

За умов експерименту в системі $\text{Cu}_2\text{S} - \text{Sb}_2\text{S}_3 - \text{SnS}_2$ підтверджено існування тернарних сполук Cu_3SbS_3 , CuSbS_2 , Cu_4SnS_4 , Cu_2SnS_3 , $\text{Cu}_2\text{Sn}_4\text{S}_9$ (табл. Дод. Г, рис. 3.16, рис. 3.39).

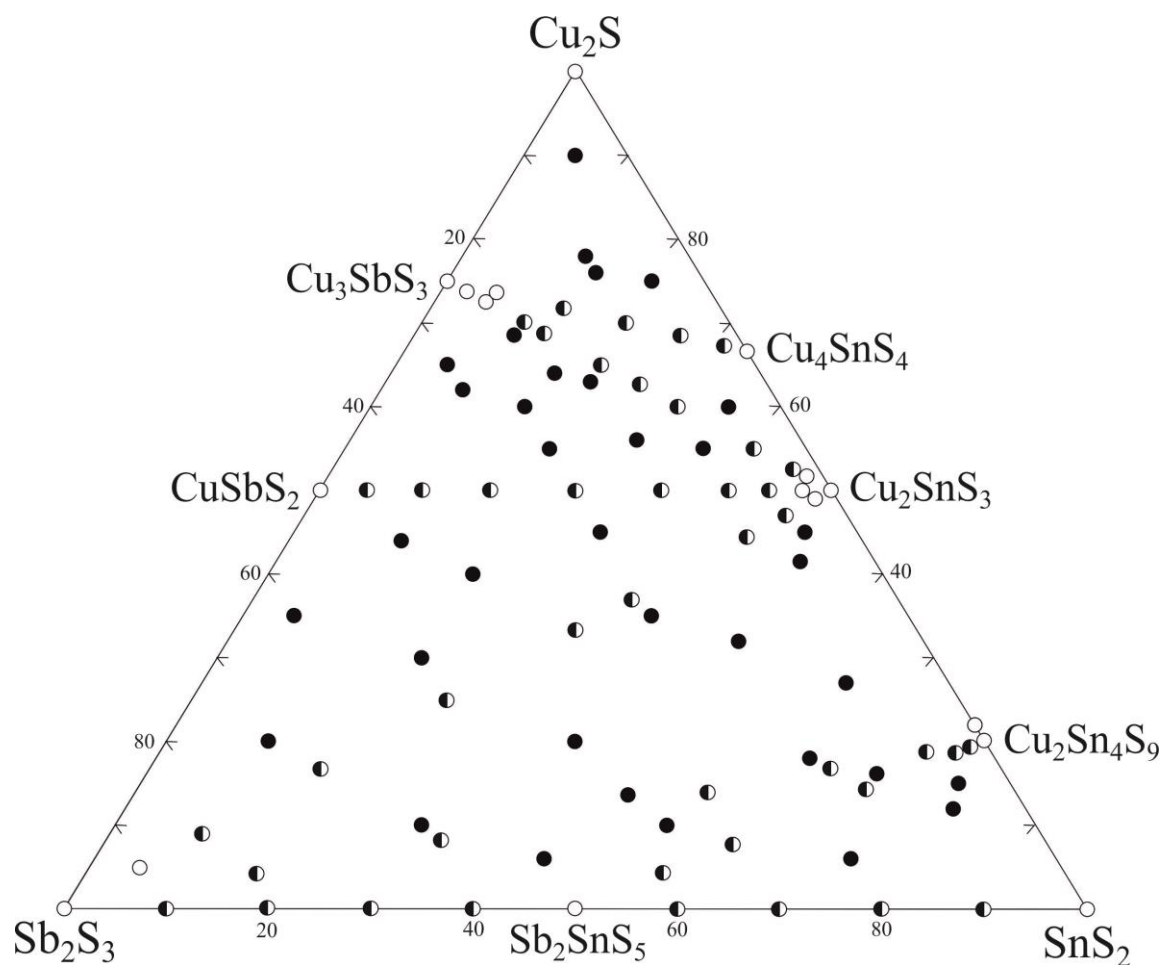


Рис. 3.48. Хімічний та фазовий склад сплавів системи $\text{Cu}_2\text{S} - \text{Sb}_2\text{S}_3 - \text{SnS}_2$

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

Літературні дані [158, 160], що стосуються ймовірності існування сполуки Sb_2SnS_5 , її характеру плавлення (підрозділ 1.2.3), зумовили необхідність вивчення фазових рівноваг у системі $\text{Sb}_2\text{S}_3 - \text{SnS}_2$.

Аналіз порошкограм синтезованих зразків, що реалізуються в системі $Sb_2S_3 - SnS_2$, ускладнювався тим, що рефлекс фази SnS_2 є дуже інтенсивним. Тому для виявлення потрібної сполуки використовували та аналізували дифрактограми в межах $2\theta=18-90$ град (рис. 3.49). Крім цього результати ДТА дають незначну річницю температур (~ 30 град) по обидві сторони від складу 50 мол. % $Sb_2S_3 - 50$ мол. % SnS_2 , що відповідає потрібній сполуці Sb_2SnS_5 . При дослідженні зразків в межах підсистеми $Sb_2S_3 - Cu_2Sn_4S_9 - SnS_2$ встановлено, що температури, які відповідають потрібному перитектичному процесу є також вищими від температур потрібного евтектичного процесу.

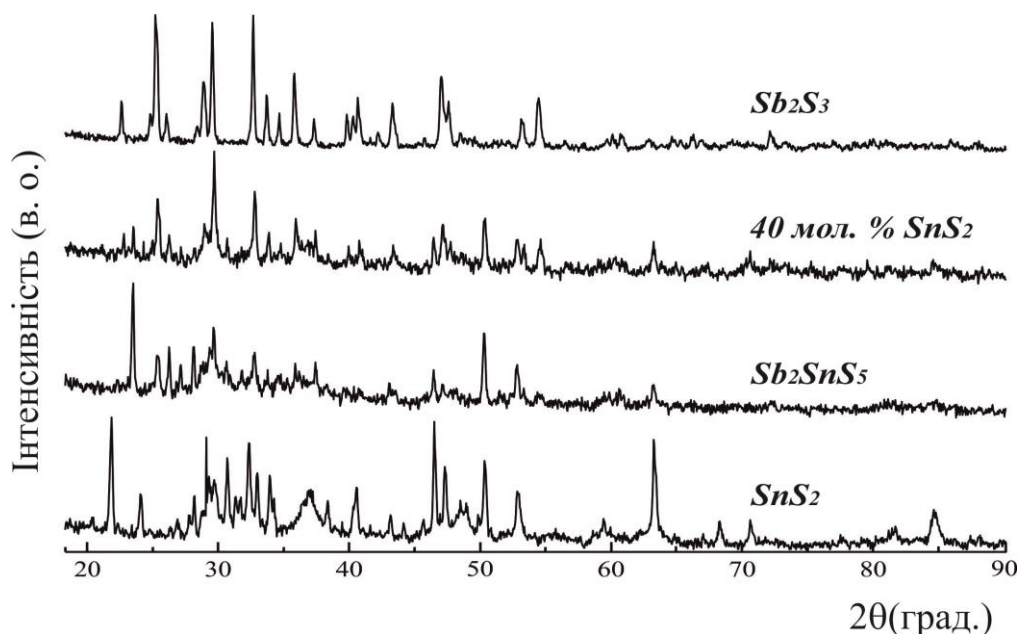


Рис. 3.49. Дифрактограми зразків системи $Sb_2S_3 - SnS_2$

Співставлення дифрактограм сполук Sb_2S_3 , SnS_2 та синтезованих зразків показало, що система основних рефлексів складу Sb_2SnS_5 (50 мол. % $Sb_2S_3 - 50$ мол. % SnS_2) в основному відрізняється від вихідних Sb_2S_3 та SnS_2 (рис. Дод. Д.1). Решта зразків досліджуваного квазібінарного перерізу є двофазними. Таким чином, зазначений сплав Sb_2SnS_5 є індивідуальною сполукою, хоча її дифрактограма є не дуже якісною.

T-x проекція діаграми фазових рівноваг перерізу $Sb_2S_3 - SnS_2$, що побудована за результатами досліджень 9 сплавів, представлена на рис. 3.50 Тернарна сполука

складу Sb_2SnS_5 утворюється інконгруентно при 765 К ($\text{L} + \gamma\text{-SnS}_2 \leftrightarrow \text{Sb}_2\text{SnS}_5$). Евтектика плавиться при температурі 737 К, її склад відповідає 65 мол. % Sb_2S_3 ($\text{L} \leftrightarrow \beta\text{-Sb}_2\text{S}_3 + \text{Sb}_2\text{SnS}_5$). Розчинність на основі вихідних сполук є незначною (β -твердий розчин на основі Sb_2S_3 , а γ -твердий розчин на основі SnS_2).

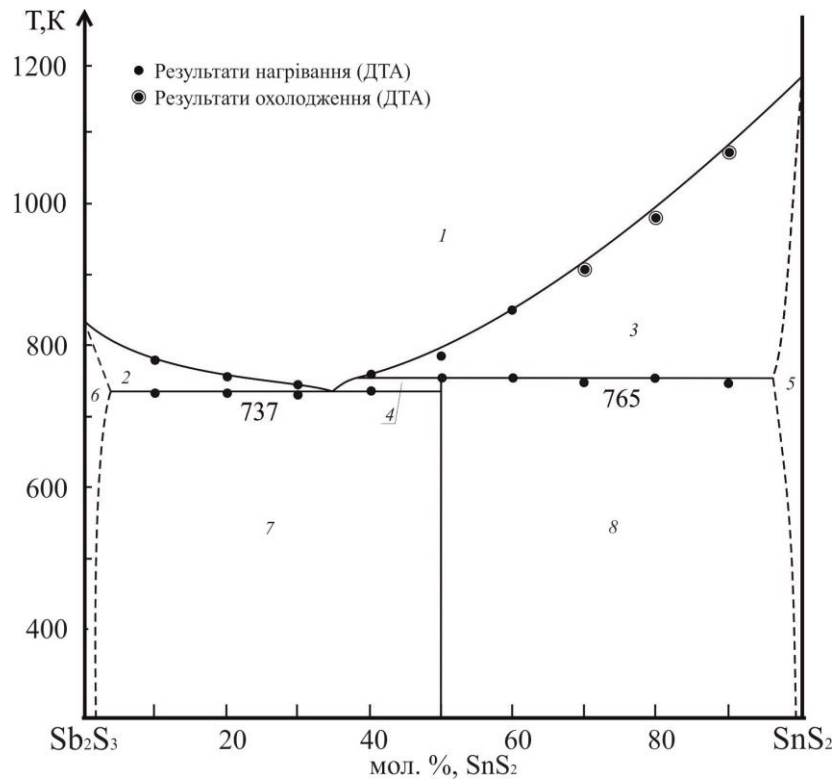


Рис. 3.50. Діаграма стану системи Sb_2S_3 – SnS_2
 (1 – L; 2 – L+ β ; 3 – L+ γ ; 4 – L+ Sb_2SnS_5 ; 5 – γ ; 6 – β ;
 7 – β + Sb_2SnS_5 ; 8 – Sb_2SnS_5 + γ)

3.6.2. Переріз Cu_3SbS_3 – Cu_2SnS_3

Система Cu_3SbS_3 – Cu_2SnS_3 (рис. 3.51) є квазібінарним перерізом квазіпотрійної системи Cu_2S – Sb_2S_3 – SnS_2 і належить до евтектичного типу із граничними твердими розчинами на основі вихідних компонентів.

Криві первинних кристалізацій твердих розчинів на основі ВТМ- Cu_3SbS_3 (δ') і Cu_2SnS_3 (ζ) перетинаються в евтектичній точці з координатами 866 К, 20 мол. % Cu_2SnS_3 (нонваріантний рівноважний процес $\text{L} \leftrightarrow \delta' + \zeta$). Для сполуки Cu_3SbS_3 зафіксовано поліморфне перетворення: ВТМ- Cu_3SbS_3 (δ') \leftrightarrow НТМ- Cu_3SbS_3 (δ) при

633 К, яке бере участь в евтектоїдному процесі $\delta' \leftrightarrow \delta + \zeta$ (592 К). При температурі евтектичного процесу область гомогенності на основі Cu_3SbS_3 знаходиться в межах 18 мол. %, на основі Cu_2SnS_3 – 12 мол. %.

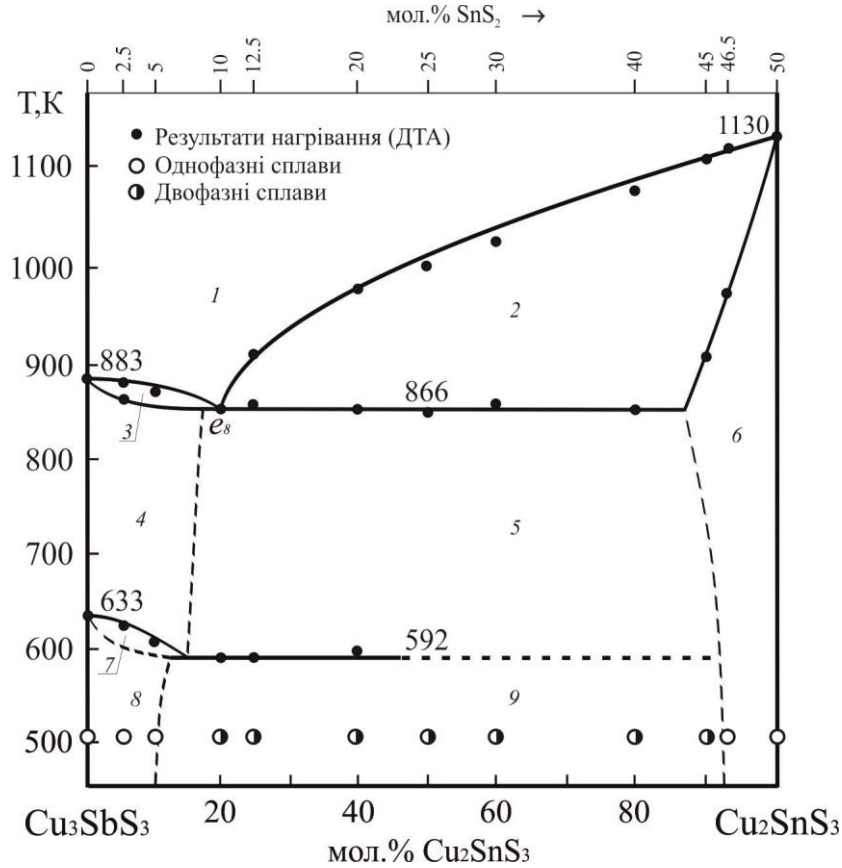


Рис. 3.51. Діаграма стану системи Cu_3SbS_3 – Cu_2SnS_3

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

На основі НТМ- Cu_3SbS_3 за температури 500 К встановлено існування твердого розчину протяжністю 0-10 мол. % Cu_2SnS_3 (δ -твердий розчин), який кристалізується в кубічній сингонії, ПГ $I-43m$ (рис. 3.52). В межах твердого розчину період елементарної комірки a зменшується від 1,04209 нм у Cu_3SbS_3 до 1,0389 нм у граничного сплаву. Зменшення періоду та об'єму комірки пов'язане з розмірним фактором.

Розчинність на основі купрум (I) тіостанату Cu_2SnS_3 складає 7-8 мол. % (ζ -твердий розчин), що підтверджується даними РФА (рис. 3.52). Тверді розчини на основі Cu_2SnS_3 кристалізуються в тетрагональній сингонії (ПГ $I-42m$). Зі

збільшенням вмісту Cu_3SbS_3 параметри ґратки збільшуються від $a=0,5413$ нм, $c=1,0824$ нм, $V=0,3171$ нм³ у Cu_2SnS_3 до $a=0,5436$ нм, $c=1,0841$ нм, $V=0,3204$ нм³.

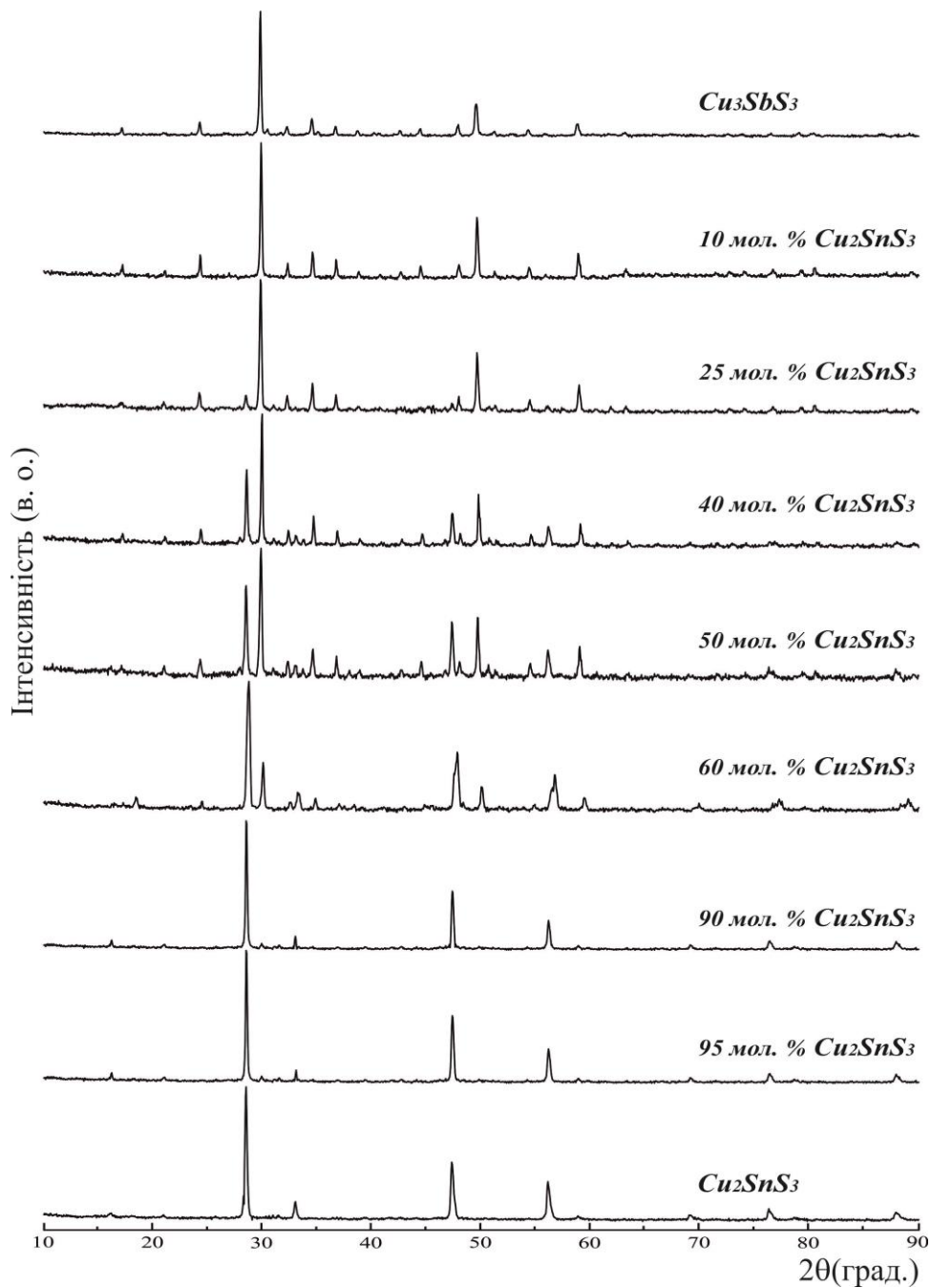


Рис. 3.52. Дифрактограми типових зразків системи Cu_3SbS_3 – Cu_2SnS_3

3.6.3. Переріз CuSbS_2 – Cu_2SnS_3

За результатами ДТА побудована діаграма стану системи CuSbS_2 – Cu_2SnS_3 , яка є квазібінарним перерізом системи Cu_2S – Sb_2S_3 – SnS_2 , характеризується евтектичною взаємодією (рис. 3.53).

Евтектика плавиться при температурі 796 К, її склад відповідає ~7 мол. % Cu_2SnS_3 ($L \leftrightarrow \text{CuSbS}_2 + \zeta$). При евтектичній температурі Cu_2SnS_3 розчиняє приблизно 35 мол. % CuSbS_2 (ζ -твердий розчин), зі зниженням температури концентраційна межа твердого розчину звужується і при 500 К складає ~12 мол. %. Розчинність на основі CuSbS_2 при температурі відпалу не виявлена (рис. 3.53-3.54).

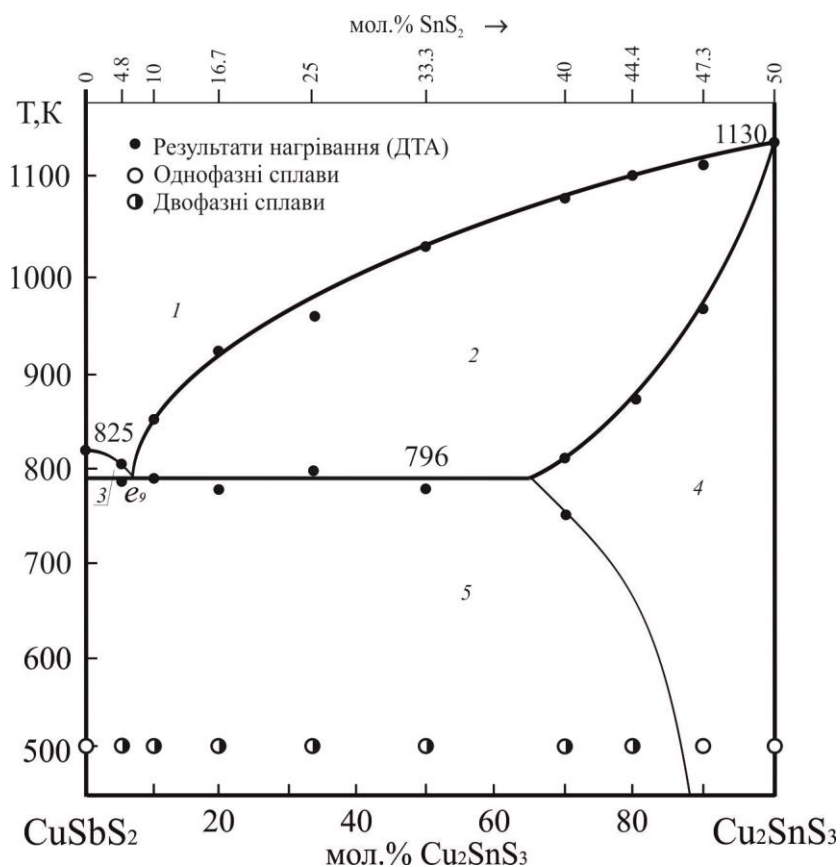


Рис. 3.53. Діаграма стану системи $\text{CuSbS}_2 - \text{Cu}_2\text{SnS}_3$
(1 – L; 2 – L+ ζ ; 3 – L+ CuSbS_2 ; 4 – ζ ; 5 – $\text{CuSbS}_2 + \zeta$)

Результати РФА добре узгоджуються із даними ДТА. У всіх зразках, крім вихідних сполук і складу 90 мол. % Cu_2SnS_3 , наявні системи рефлексів двох фаз, що відповідають CuSbS_2 (ПГ $Pnma$) та твердому розчину ζ - Cu_2SnS_3 (ПГ $I-42m$) (рис. 3.54).

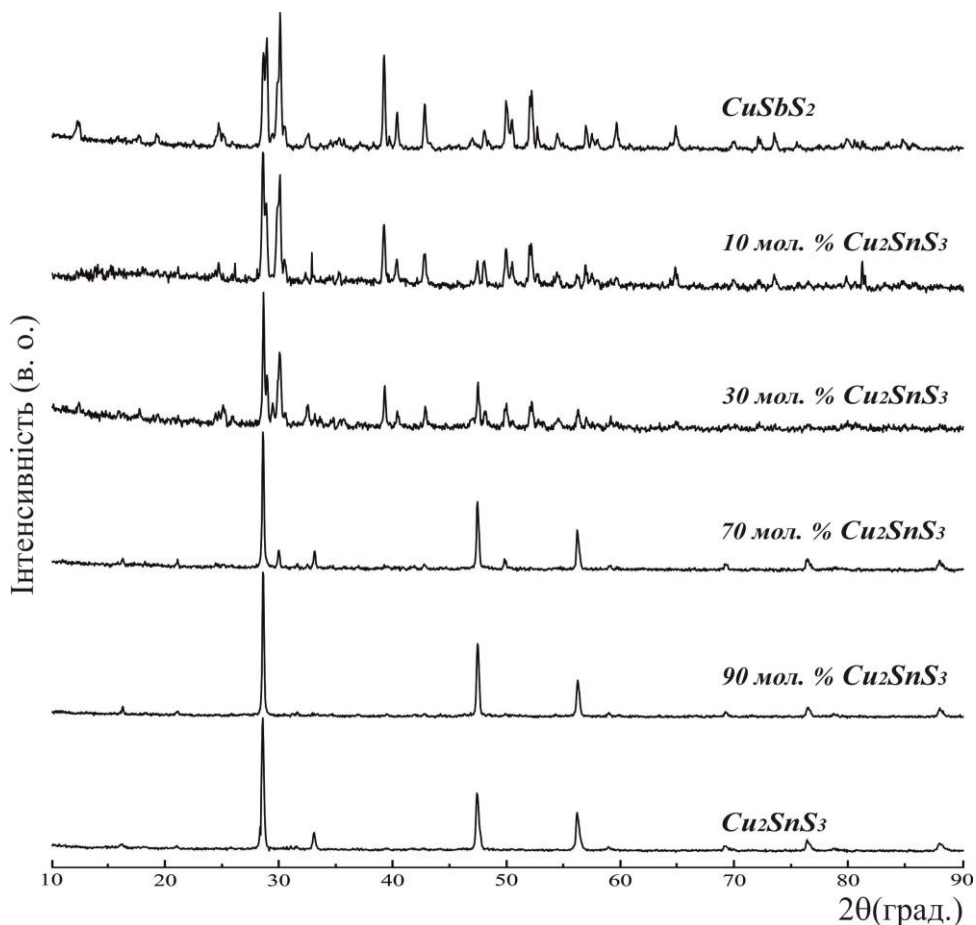


Рис. 3.54. Дифрактограми типових зразків системи $\text{CuSbS}_2 - \text{Cu}_2\text{SnS}_3$

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

T-x проекцію діаграми фазових рівноваг перетину $\text{Sb}_2\text{S}_3 - \text{Cu}_2\text{SnS}_3$, побудовану на основі результатів ДТА (рис. 3.55) та РФА (рис. 3.56). Ця система є квазібінарним перерізом квазіпотрійної системи $\text{Cu}_2\text{S} - \text{Sb}_2\text{S}_3 - \text{SnS}_2$ і відноситься до евтектичного типу з обмеженою розчинністю компонентів в твердому стані (V тип діаграм стану за Розебомом).

Ліквідус системи $\text{Sb}_2\text{S}_3 - \text{Cu}_2\text{SnS}_3$ містить дві криві первинної кристалізації твердих розчинів β і ζ , які перетинаються в точці e_{10} , яка характеризується нонваріантною рівновагою: $L \leftrightarrow \beta\text{-Sb}_2\text{S}_3 + \zeta\text{-Cu}_2\text{SnS}_3$. Координати евтектичної точки: склад 12 мол. % Cu_2SnS_3 , температура 765 К. При цій температурі розчинність на основі Sb_2S_3 та Cu_2SnS_3 становить 8 та 16 мол. % відповідно і зменшується із пониженням температури. На основі Cu_2SnS_3 за температури 500 К встановлено

існування твердого розчину в межах 0-9 мол. % Sb_2S_3 , а на основі Sb_2S_3 – 5 мол. % Cu_2SnS_3 .

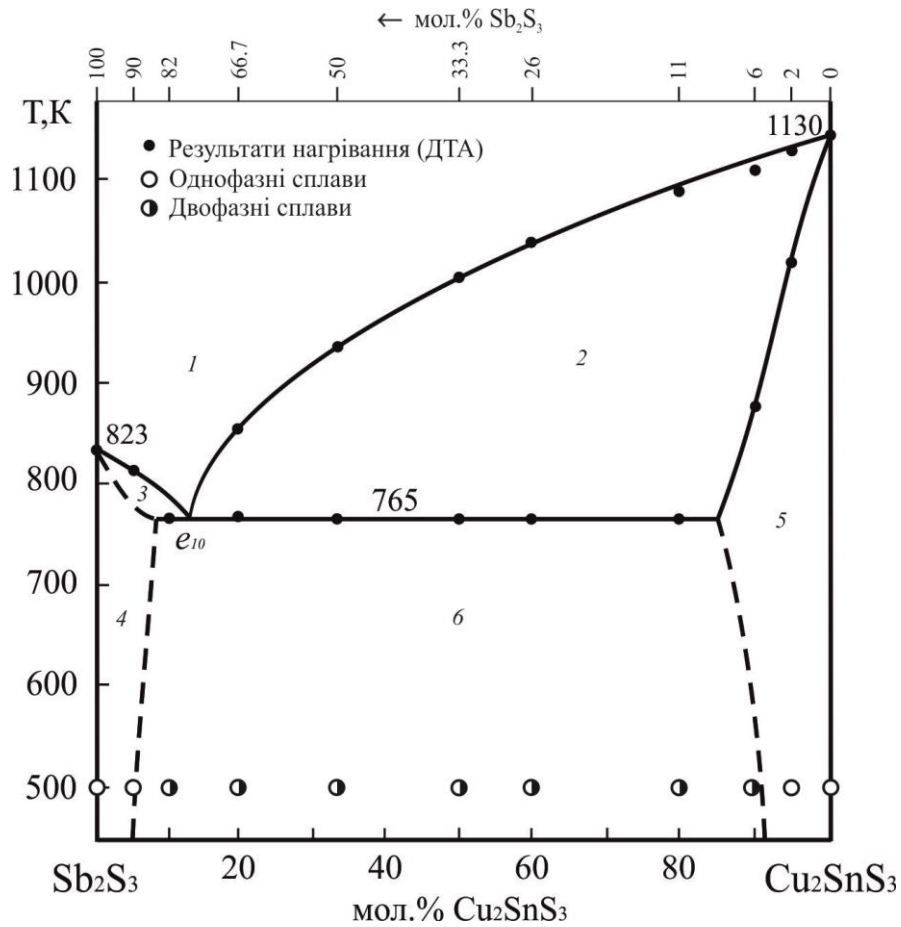


Рис. 3.55. Діаграма стану системи Sb_2S_3 – Cu_2SnS_3

(1 – L; 2 – L+ ζ ; 3 – L+ β ; 4 – β ; 5 – ζ ; 6 – β + ζ)

Згідно роботи [160] твердий розчин на основі стибій (III) сульфїду має протяжність від 0 до 12 мол. % Cu_2SnS_3 . Проте нами встановлено, що періоди елементарної комірки від складу 10 мол. % Cu_2SnS_3 не змінюються. За 500 К в рівновазі знаходяться тверді розчини β - Sb_2S_3 (ПГ $Pnma$) та ζ - Cu_2SnS_3 (ПГ $I-42m$) (рис. 3.56).

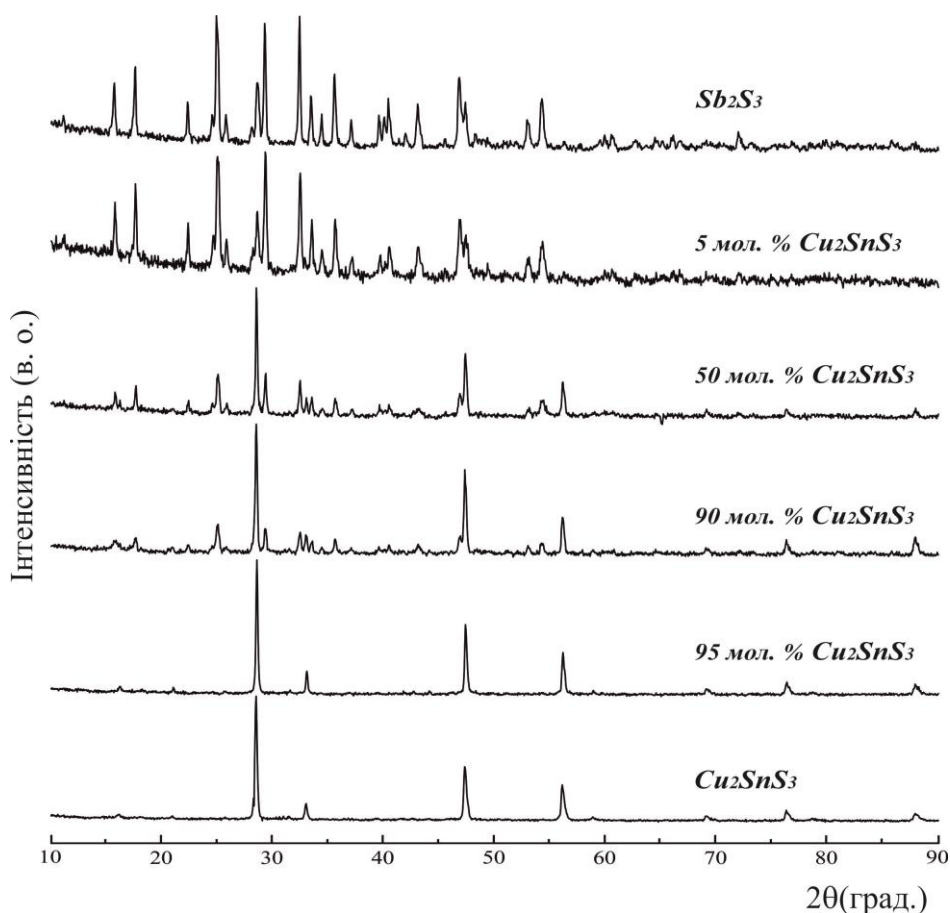


Рис. 3.56. Дифрактограми типових зразків системи $Sb_2S_3 - Cu_2SnS_3$

3.6.5. Переріз $Cu_3SbS_3 - Cu_4SnS_4$

Переріз $Cu_3SbS_3 - Cu_4SnS_4$ неквазібінарний, оскільки станумовмісний сульфід Cu_4SnS_4 утворюються твердофазно. Однак в підсолідусній області вони показують двофазні рівноваги. Діаграма стану перерізу $Cu_3SbS_3 - Cu_4SnS_4$ представлена на рис. 3.57.

Поверхня ліквідусу складається з трьох кривих кристалізації δ' -, ε -, ξ -твердих розчинів на основі сполук Cu_3SbS_3 , Cu_4SnS_4 та Cu_2SnS_3 відповідно. Так як різниця температур ліквідуса, евтектичного ($L \leftrightarrow \alpha''-Cu_2S + \xi-Cu_2SnS_3$) та твердофазного перитектоїдного ($\alpha''-Cu_2S + \xi-Cu_2SnS_3 \leftrightarrow \varepsilon-Cu_4SnS_4$ при 1083 K) процесів складає не більше 10 град між кожним, то після завершення перитектоїдного процесу, що починається на обмежуючій стороні $Cu_2S - SnS_2$, на цьому перетині при складі

близько 80 мол. % Cu_4SnS_4 починається первинна кристалізація Cu_4SnS_4 , яка завершується евтектичною взаємодією при 843 К ($L \leftrightarrow \delta' - \text{Cu}_3\text{SbS}_3 + \varepsilon - \text{Cu}_4\text{SnS}_4$).

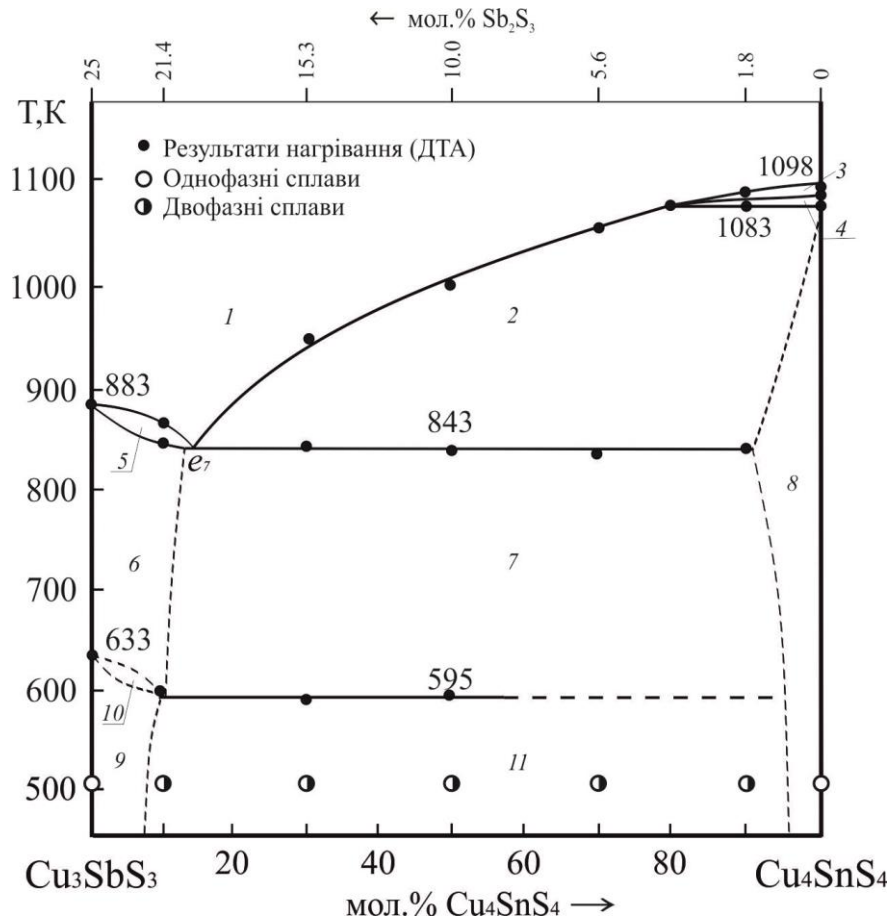


Рис. 3.57. Діаграма стану системи $\text{Cu}_3\text{SbS}_3 - \text{Cu}_4\text{SnS}_4$

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

Евтектоїдний процес $\delta' - \text{Cu}_3\text{SbS}_3 \leftrightarrow \delta - \text{Cu}_3\text{SbS}_3 + \varepsilon - \text{Cu}_4\text{SnS}_4$ при 595 К пов'язаний із поліморфним перетворенням сполуки Cu_3SbS_3 ; в підсолідусній області існує двофазна рівновага між $\delta - \text{Cu}_3\text{SbS}_3$ (ПГ $I-43m$) і $\varepsilon - \text{Cu}_4\text{SnS}_4$ (ПГ $Pnma$) (рис. 3.58). Розчинність на основі Cu_3SbS_3 становить ~10 мол. %, а на основі Cu_4SnS_4 близько 5 мол. %.

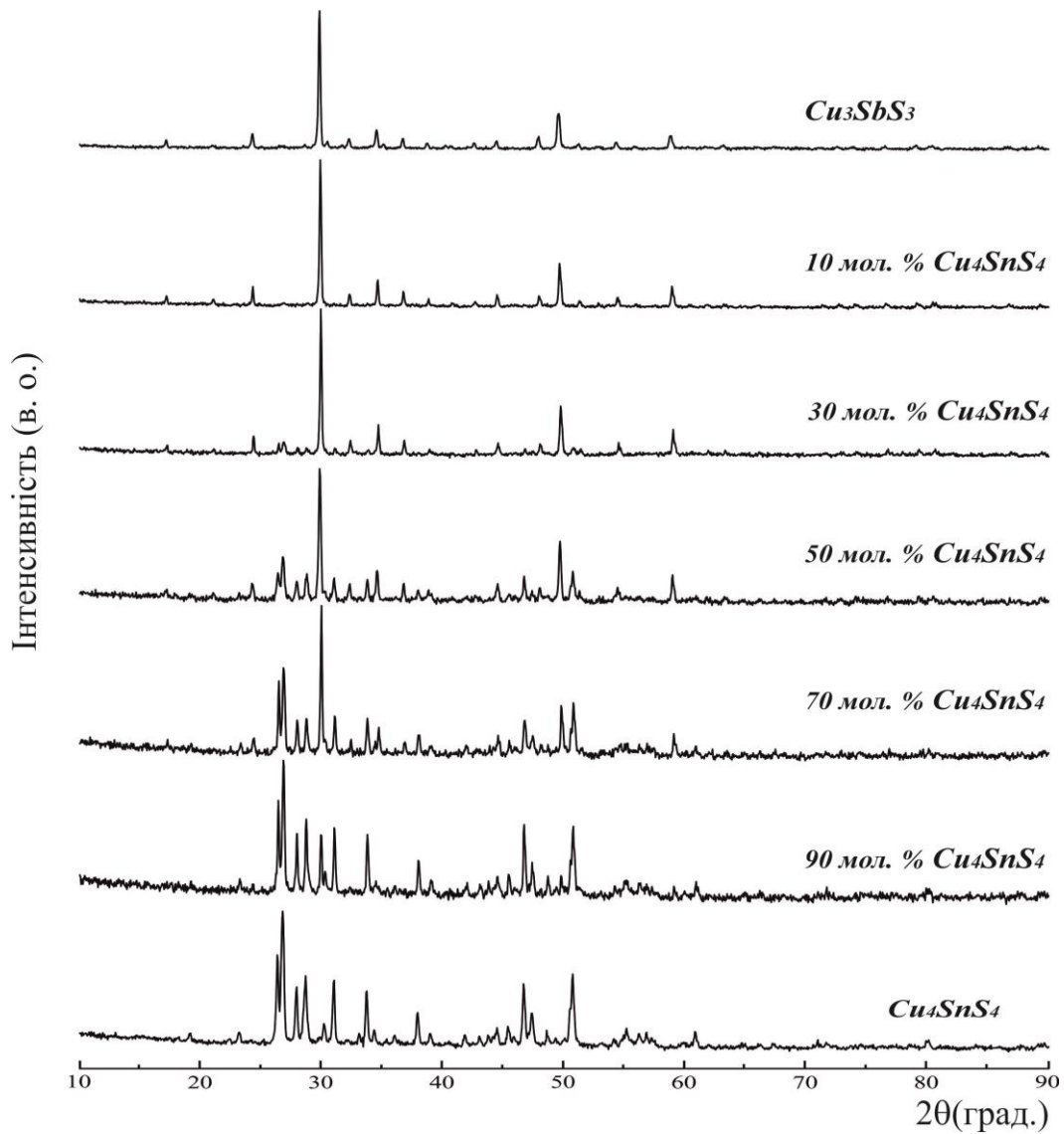


Рис. 3.58. Дифрактограми типових зразків системи $\text{Cu}_3\text{SbS}_3 - \text{Cu}_4\text{SnS}_4$

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

Переріз $\text{Sb}_2\text{S}_3 - \text{Cu}_2\text{Sn}_4\text{S}_9$ неквазібінарний; проте в підсолідусній області всі синтезовані сплави є двофазними. Взаємодія між Sb_2S_3 та $\text{Cu}_2\text{Sn}_4\text{S}_9$ аналогічна до попереднього перерізу (рис. 3.59). Однак ліквідус зі сторони $\text{Cu}_2\text{Sn}_4\text{S}_9$ починається кристалізацією відразу двох фаз, так як виходить з бінарної евтектики між Cu_2SnS_3 та SnS_2 . Область первинної кристалізації тернарного сульфїду по перерїзу є значно меншою через різницю у 118 град між евтектичним ($L \leftrightarrow \xi\text{-Cu}_2\text{SnS}_3 + \gamma\text{-SnS}_2$) та перитектоїдним ($\xi\text{-Cu}_2\text{SnS}_3 + \gamma\text{-SnS}_2 \leftrightarrow \eta\text{-Cu}_2\text{Sn}_4\text{S}_9$ при 943 K) процесами та знаходиться в межах 6-12 мол. % $\text{Cu}_2\text{Sn}_4\text{S}_9$ і завершується евтектичним процесом

$L \leftrightarrow \beta\text{-Sb}_2\text{S}_3 + \eta\text{-Cu}_2\text{Sn}_4\text{S}_9$ при 762 К. Тобто переріз є частково квазібінарним та веде себе як подвійна система у всьому концентраційному інтервалі нижче евтектичної температури (підсолідусна частина).

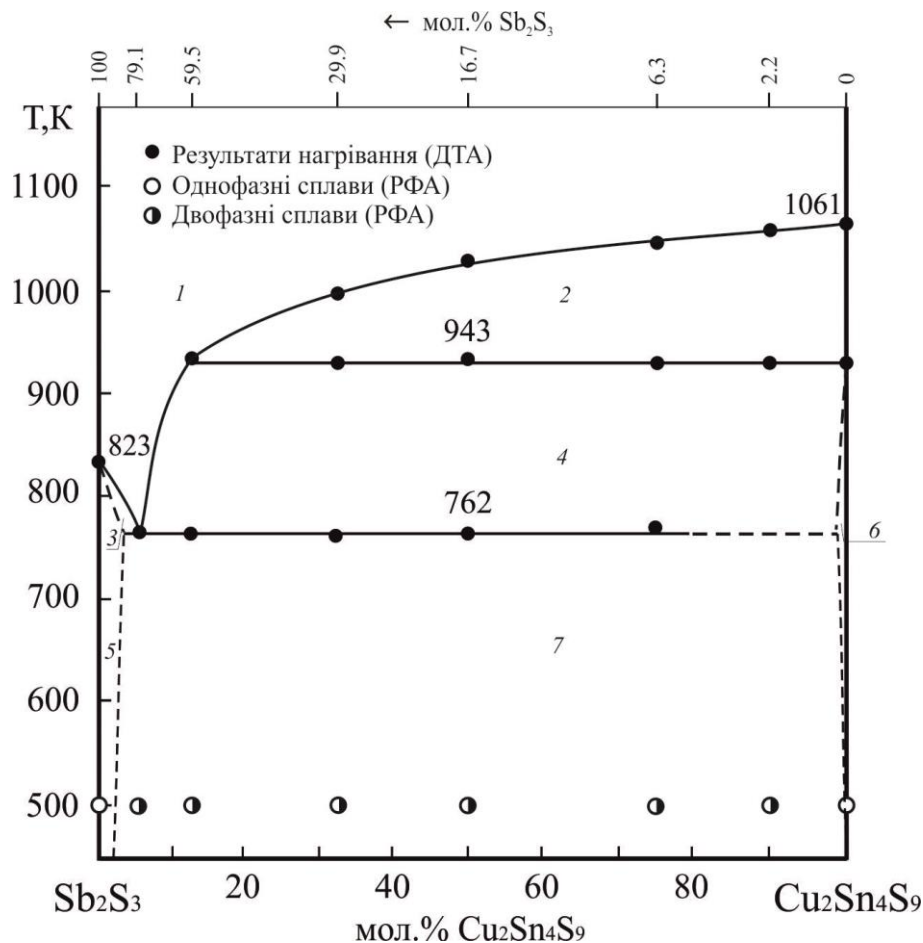


Рис. 3.59. Діаграма стану системи $\text{Sb}_2\text{S}_3 - \text{Cu}_2\text{Sn}_4\text{S}_9$
(1 – L; 2 – $L + \zeta + \gamma$; 3 – $L + \beta$; 4 – $L + \eta$; 5 – β ; 6 – η ; 7 – $\beta + \eta$)

Розчинність на основі вихідних компонентів незначна, в рівновазі перебувають тверді розчини на основі Sb_2S_3 (ПГ $Pnma$) та $\text{Cu}_2\text{Sn}_4\text{S}_9$ (ПГ $R-3m$) (рис. 3.60).

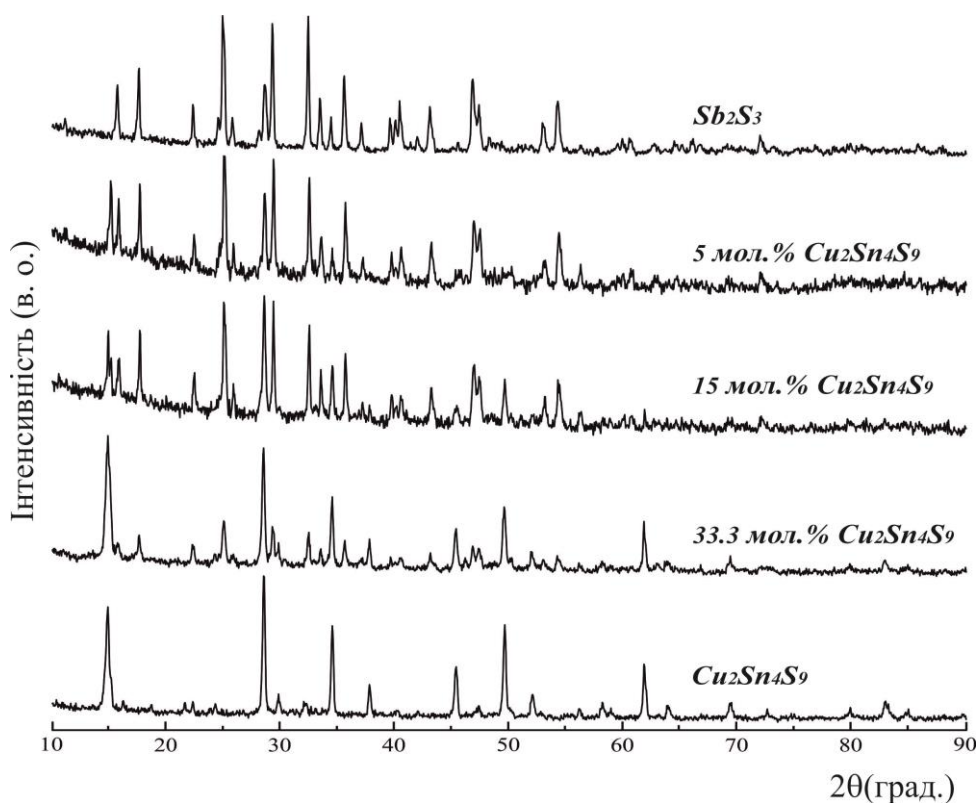


Рис. 3.60. Дифрактограми типових зразків системи $Sb_2S_3 - Cu_2Sn_4S_9$

3.6.7. Переріз $Sb_2SnS_5 - Cu_2Sn_4S_9$

Переріз між $Sb_2SnS_5 - Cu_2Sn_4S_9$ неквазібінарний, проте в підсолідусній області між Sb_2SnS_5 та $Cu_2Sn_4S_9$ існує двофазна рівновага (рис. 3.61). Він об'єднує перитектоїдний $\xi-Cu_2SnS_3 + \gamma-SnS_2 \leftrightarrow \eta-Cu_2Sn_4S_9$ та перитектичний $L + \gamma-SnS_2 \leftrightarrow Sb_2SnS_5$ процеси із обмежуючих сторін $Cu_2S - SnS_2$ та $Sb_2S_3 - SnS_2$ відповідно, які в цій квазіпотрійній системі призводять до протікання чотирифазного перитектичного процесу $L + \gamma-SnS_2 \leftrightarrow Sb_2SnS_5 + \eta-Cu_2Sn_4S_9$ при 757 К та двофазності усіх сплавів між Sb_2SnS_5 і $Cu_2Sn_4S_9$ (ПГ $R-3m$) при температурі відпалу (500 К) крім вихідних компонентів (рис. 3.62). Розчинність на основі цих сполук є незначною. Горизонтальна лінія при 943 К відповідає чотирифазному перитектичному процесу $L + \xi-Cu_2SnS_3 + \gamma-SnS_2 \leftrightarrow \eta-Cu_2Sn_4S_9$.

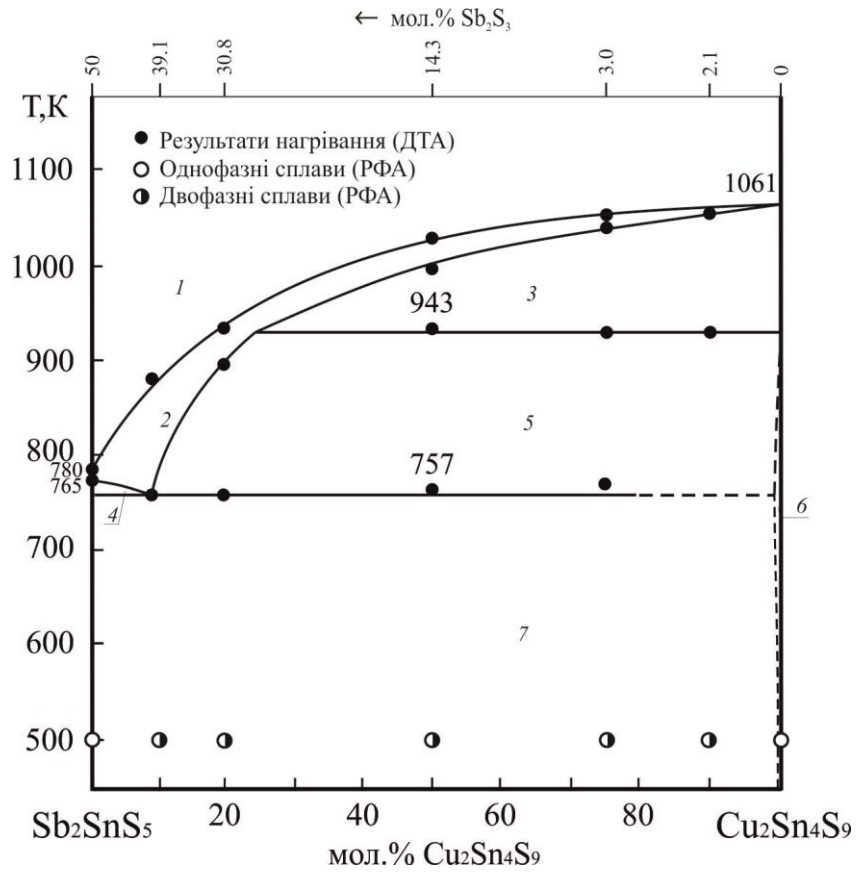


Рис. 3.61. Діаграма стану системи $Sb_2SnS_5 - Cu_2Sn_4S_9$

(1 – L; 2 – L+ γ ; 3 – L+ ζ + γ ; 4 – L+ Sb_2SnS_5 + η ; 5 – L+ η ; 6 – η ; 7 – Sb_2SnS_5 + η)

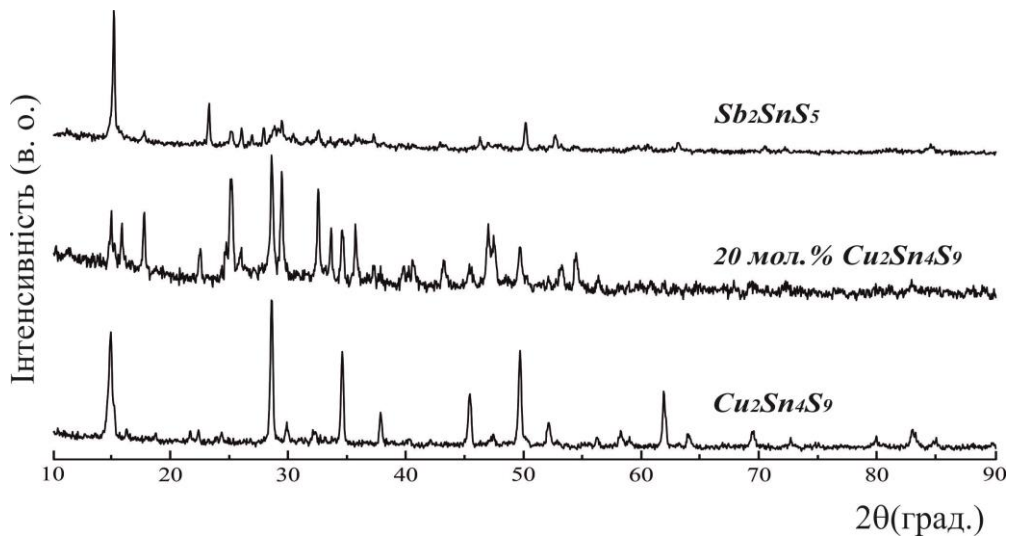


Рис. 3.62. Дифрактограми типових зразків системи $Sb_2SnS_5 - Cu_2Sn_4S_9$

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

Фазові рівноваги в системі $\text{Cu}_2\text{S} - \text{Sb}_2\text{S}_3 - \text{SnS}_2$ [232, 233, 236] за температури 500 К представлені ізотермічним перерізом (рис. 3.63). За цих умов у системі існує дев'ять однофазних: α' , β , γ , δ , CuSbS_2 , ϵ , ζ , η , Sb_2SnS_5 ; п'ятнадцять двофазних: $\alpha' - \delta$, $\delta - \text{CuSbS}_2$, $\text{CuSbS}_2 - \beta$, $\alpha' - \epsilon$, $\epsilon - \zeta$, $\zeta - \eta$, $\eta - \gamma$, $\beta - \text{Sb}_2\text{SnS}_5$, $\text{Sb}_2\text{SnS}_5 - \gamma$, $\delta - \epsilon$, $\delta - \zeta$, $\text{CuSbS}_2 - \zeta$, $\beta - \zeta$, $\beta - \eta$, $\text{Sb}_2\text{SnS}_5 - \eta$; сім трифазних полів: $\alpha' - \delta - \epsilon$, $\delta - \epsilon - \zeta$, $\text{CuSbS}_2 - \delta - \zeta$, $\beta - \text{CuSbS}_2 - \zeta$, $\beta - \zeta - \eta$, $\beta - \eta - \text{Sb}_2\text{SnS}_5$, $\text{Sb}_2\text{SnS}_5 - \eta - \gamma$.

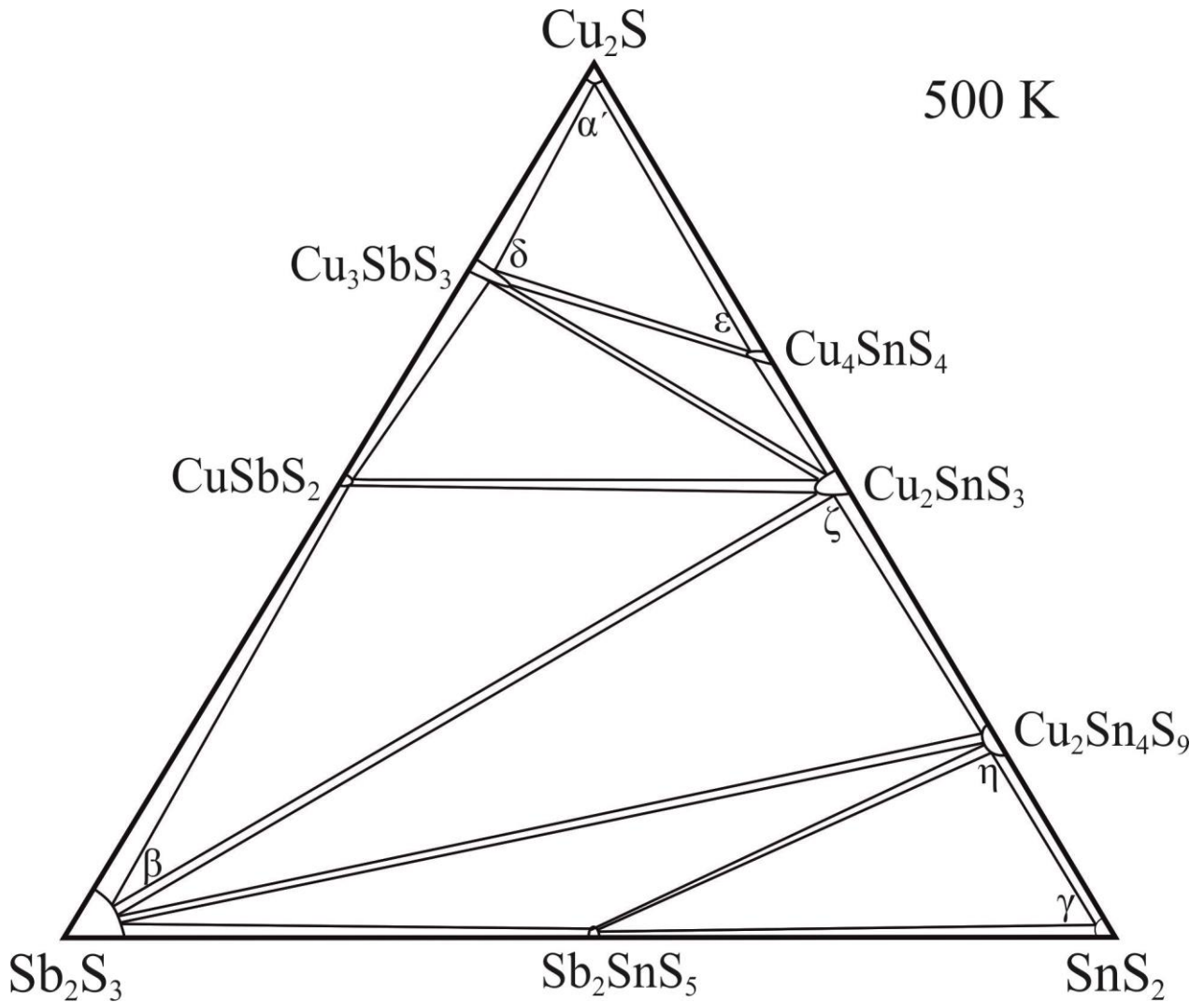


Рис. 3.63. Ізотермічний переріз системи $\text{Cu}_2\text{S} - \text{Sb}_2\text{S}_3 - \text{SnS}_2$ при 500 К

Сполука Cu_2SnS_3 на бічній стороні $\text{Cu}_2\text{S} - \text{SnS}_2$ перебуває у рівновазі з Cu_3SbS_3 , CuSbS_2 та Sb_2S_3 . Також існує ще три перерізи $\text{Cu}_3\text{SbS}_3 - \text{Cu}_4\text{SnS}_4$, $\text{Sb}_2\text{S}_3 -$

$\text{Cu}_2\text{Sn}_4\text{S}_9$, $\text{Sb}_2\text{SnS}_3 - \text{Cu}_2\text{Sn}_4\text{S}_9$, які є неквазібінарні, оскільки станумовмісні сульфідні $\text{Cu}_2\text{Sn}_4\text{S}_9$ та Cu_4SnS_4 утворюються твердофазно, а Sb_2SnS_5 інконгруентно.

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

За результатами дослідження шести перерізів (трьох квазібінарних і трьох неквазібінарних), а також з урахуванням літературних даних по системах $\text{Cu}_2\text{S} - \text{Sb}_2\text{S}_3$, $\text{Cu}_2\text{S} - \text{SnS}_2$ та $\text{Sb}_2\text{S}_3 - \text{SnS}_2$, побудована проекція поверхні ліквідусу квазіпотрійної системи $\text{Cu}_2\text{S} - \text{Sb}_2\text{S}_3 - \text{SnS}_2$ (рис. 3.64), на якій окреслені поля первинної кристалізації фаз, що розділені моноваріантними кривими та точками нонваріантних рівноваг. На рис. 3.65 наведені реакції, що протікають в нонваріантних точках цієї системи.

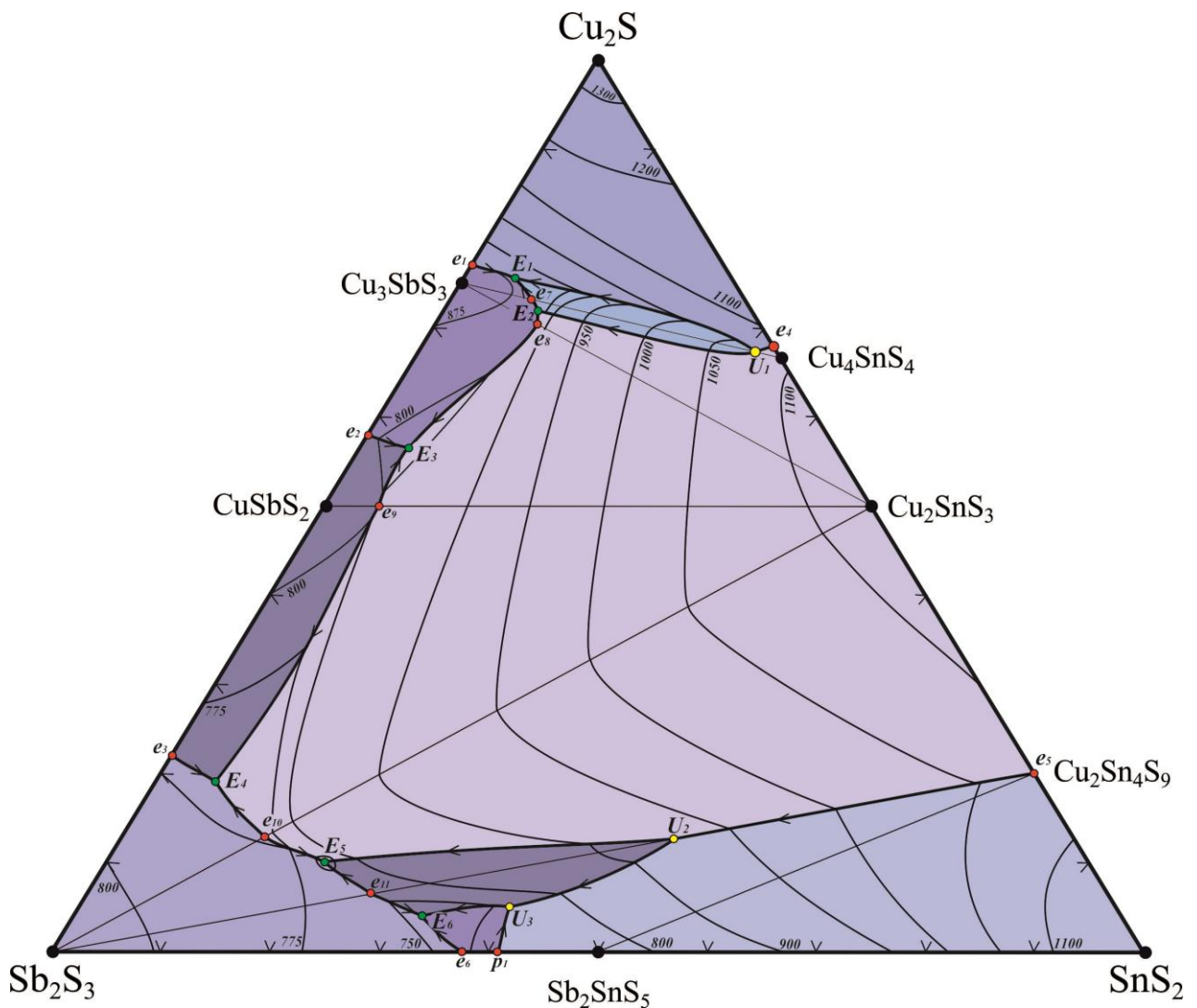


Рис. 3.64. Проекція поверхні ліквідусу системи $\text{Cu}_2\text{S} - \text{Sb}_2\text{S}_3 - \text{SnS}_2$

В системі $\text{Cu}_2\text{S} - \text{Sb}_2\text{S}_3 - \text{SnS}_2$ (рис. 3.64) є 21 крива моноваріантних рівноваг і 9 потрійних нонваріантних (3 перитектичних і 6 евтектичних) точок (рис. 3.65). Найбільше поле первинної кристалізації має сполука Cu_2SnS_3 , за її участю проходить 2 на обмежуючій $\text{Cu}_2\text{S} - \text{SnS}_2$ та 9 в середині системи нонваріантних процеси. Потрійні сполуки, що утворюються твердофазно Cu_4SnS_4 , $\text{Cu}_2\text{Sn}_4\text{S}_9$ виходять на поверхню в точках U_1 і U_2 та мають доволі значні поля первинної кристалізації. В точці U_3 завершується перитектичний процес за участю рідини, $\gamma\text{-SnS}_2$, Sb_2SnS_5 та $\eta\text{-Cu}_2\text{Sn}_4\text{S}_9$. Три квазібінарні системи $\text{Cu}_3\text{SbS}_3 - \text{Cu}_2\text{SnS}_3$, $\text{CuSbS}_2 - \text{Cu}_2\text{SnS}_3$ та $\text{Sb}_2\text{S}_3 - \text{Cu}_2\text{SnS}_3$ триангулюють досліджувану систему $\text{Cu}_2\text{S} - \text{Sb}_2\text{S}_3 - \text{SnS}_2$ на чотири підсистеми. Окрім вищевказаних трьох перитектичних процесів ($U_1 - U_3$) в системі протікає шість евтектичних потрійних нонваріантних процеси ($E_1 - E_6$), температури та склади яких представлені на схемі (рис. 3.65).

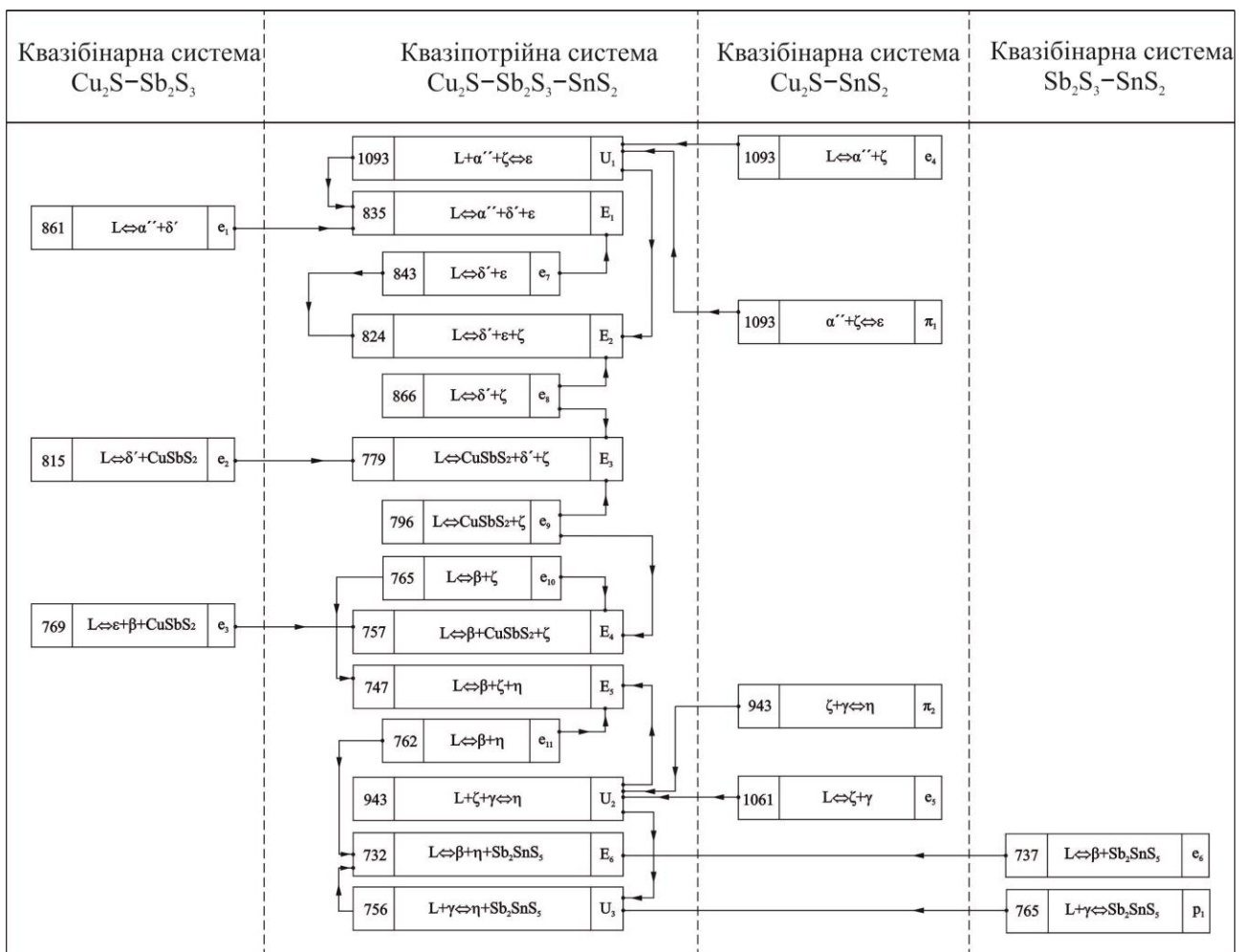


Рис. 3.65. Нонваріантні процеси в квазіпотрійній системі

3.7. Система $\text{Ag}_2\text{S} - \text{GeS}_2 - \text{P}_2\text{S}_5$

Для вивчення природи фізико-хімічної взаємодії в квазіпотрійній системі $\text{Ag}_2\text{S} - \text{GeS}_2 - \text{P}_2\text{S}_5$ було синтезовано близько 45 сплавів, додатково по перерізу $\text{Ag}_8\text{GeS}_6 - \text{Ag}_7\text{PS}_6$ ще 9 сплавів через кожні 10 мол. %, їх хімічний та фазовий склад наведений на рис. 3.66.

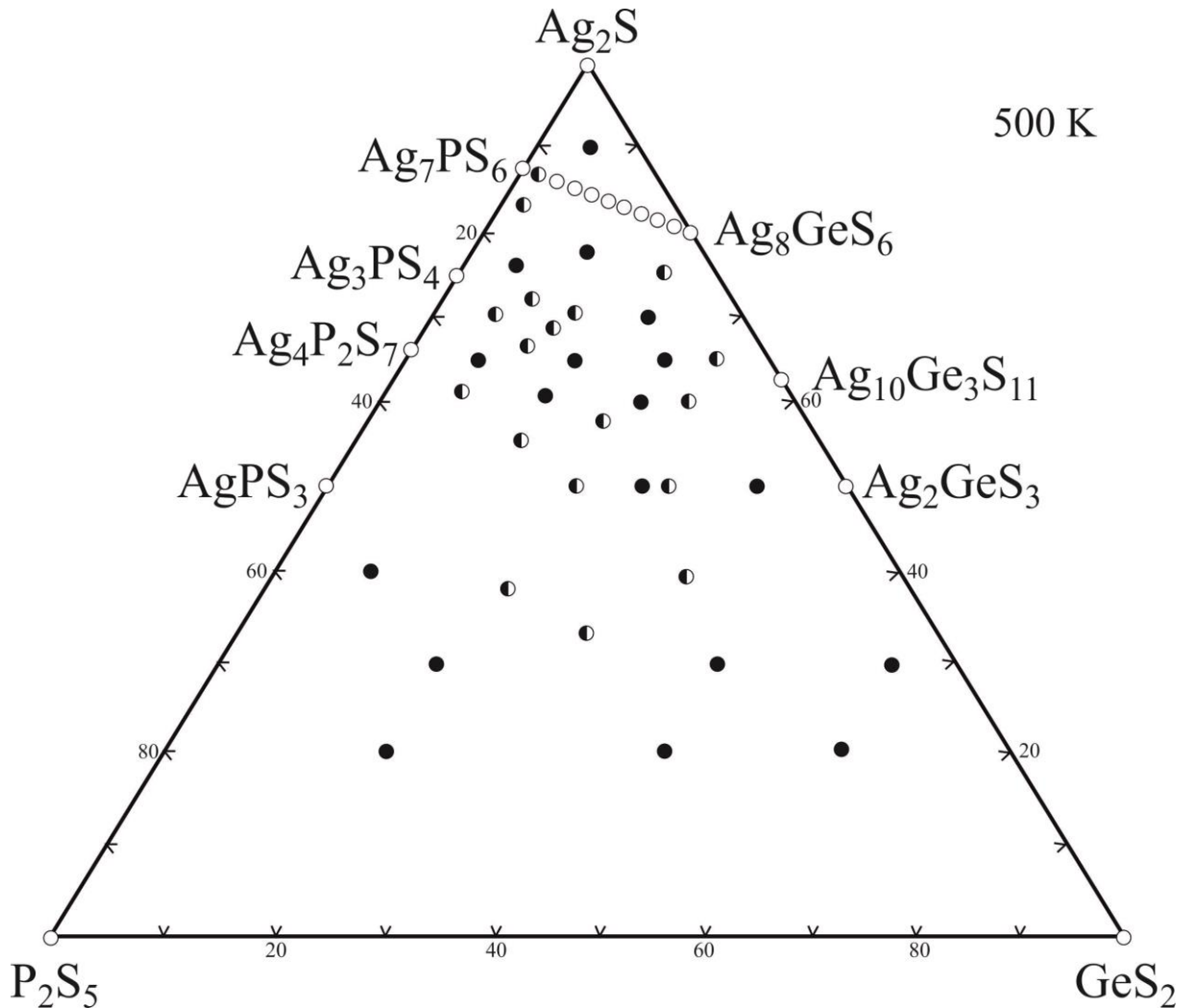


Рис. 3.66. Хімічний та фазовий склад сплавів системи $\text{Ag}_2\text{S} - \text{GeS}_2 - \text{P}_2\text{S}_5$

За умов експерименту в системі $\text{Ag}_2\text{S} - \text{GeS}_2 - \text{P}_2\text{S}_5$ підтверджено існування тернарних сполук Ag_8GeS_6 , $\text{Ag}_{10}\text{Ge}_3\text{S}_{11}$, Ag_2GeS_3 , Ag_7PS_6 , Ag_3PS_4 , $\text{Ag}_4\text{P}_2\text{S}_7$, AgPS_3 (табл. Дод. Г, рис. 3.67-3.68). Фаза складу « Ag_4GeS_4 », що наведена в літературних даних [54], при температурі відпалу має аналогічний до $\text{Ag}_{10}\text{Ge}_3\text{S}_{11}$ набір відбиттів, тому не вважаємо її індивідуальною сполукою.

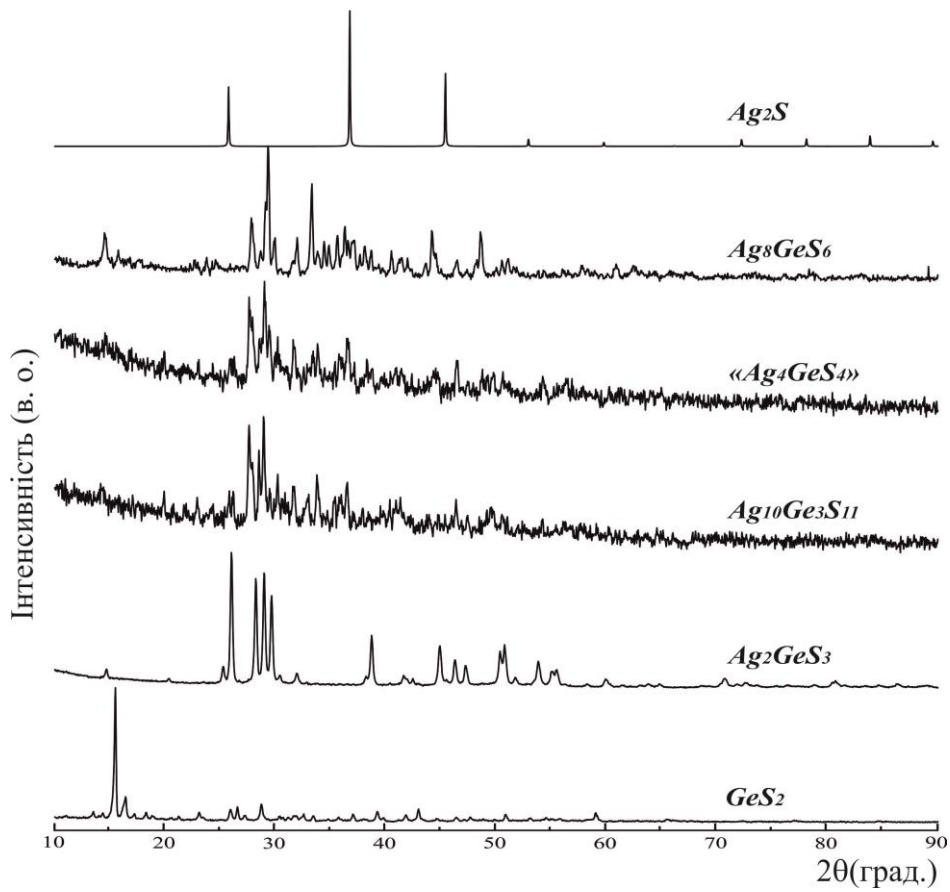


Рис. 3.67. Дифрактограми бінарних та тернарних сполук системи $\text{Ag}_2\text{S} - \text{GeS}_2$

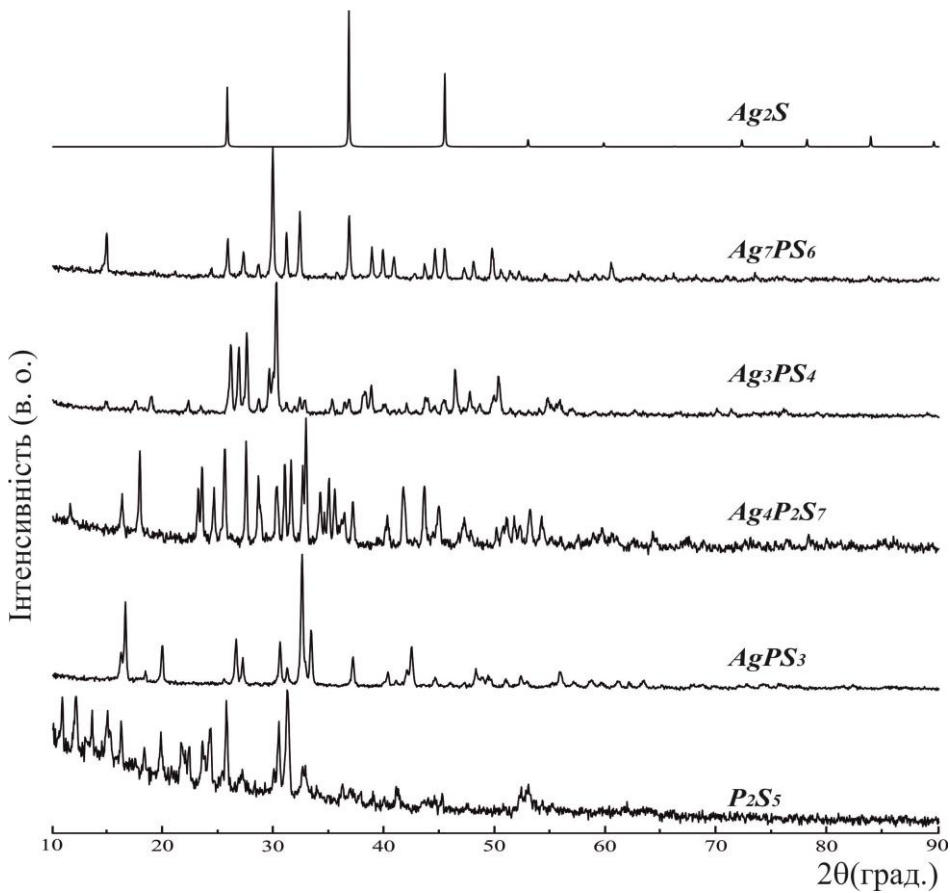


Рис. 3.68. Дифрактограми бінарних та тернарних сполук системи $\text{Ag}_2\text{S} - \text{P}_2\text{S}_5$

Детально вивчено склади, що відповідають сполукам Ag_8GeS_6 та Ag_7PS_6 . Підтверджено, що вони утворюються конгруентно при 1223 і 1090 К з поліморфними переходами, що відбуваються при 493 та 545 К відповідно. Результати близькі до вищевказаних літературних даних.

3.7.1. Переріз $\text{Ag}_8\text{GeS}_6 - \text{Ag}_7\text{PS}_6$

Результати РФА сплавів квазібінарної системи $\text{Ag}_8\text{GeS}_6 - \text{Ag}_7\text{PS}_6$ (рис. 3.69) співпадають з даними мікроструктурного аналізу та підтверджують утворення областей твердих розчинів на основі вихідних компонентів, що в основному узгоджується з попередніми даними [237].

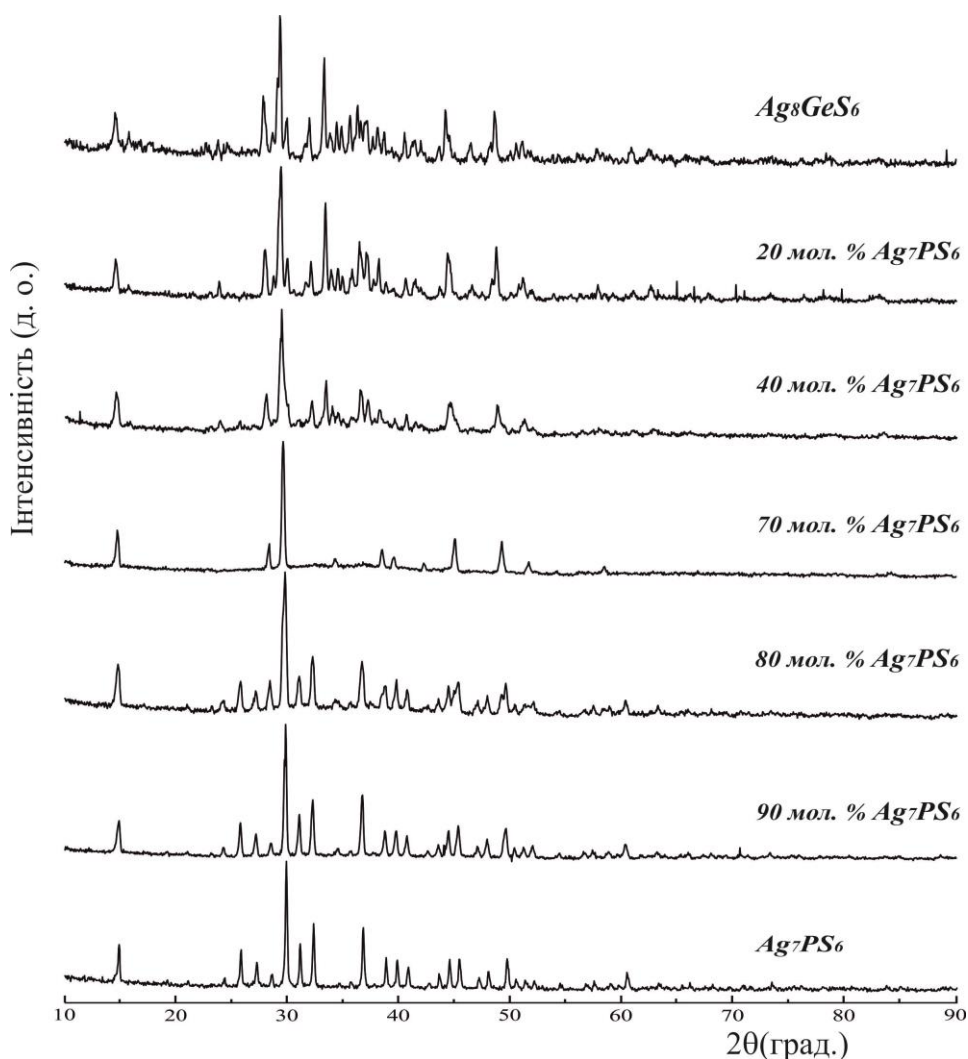


Рис. 3.69. Дифрактограми типових зразків перерізу $\text{Ag}_8\text{GeS}_6 - \text{Ag}_7\text{PS}_6$

Проведені дослідження показали, що на дифрактограмах твердих розчинів на основі НТМ- Ag_8GeS_6 (γ -твердий розчин) присутні рефлекси, характерні для ромбічної структури (зразки складів 80-100 мол. % Ag_8GeS_6 ; ПГ $Pna2_1$). У β -твердих розчинах на основі Ag_7PS_6 присутні рефлекси, характерні для кубічної структури (зразки складів 90, 100 мол. % Ag_7PS_6 ; ПГ $P2_13$), лише один сплав складу 70 мол. % Ag_7PS_6 найбільш близький до однофазового кубічної структури ВТМ аргіродитів (ПГ $F-43m$).

Дифрактограми проміжних сплавів є двофазними та складаються із наборів відбить цих трьох однофазних областей: 25-65 мол. % Ag_7PS_6 (ПГ $Pna2_1$ + ПГ $F-43m$) та 75-85 мол. % Ag_7PS_6 (ПГ $P2_13$ + ПГ $F-43m$). Залежність періодів кристалічних ґраток зразків системи наведено на рис. 3.70 (*a* – НТМ- Ag_8GeS_6 , ПГ $Pna2_1$; *б* – НТМ- Ag_7PS_6 , ПГ $P2_13$; *в* – ВТМ- $\text{Ag}_{8-x}\text{Ge}_{1-x}\text{P}_x\text{S}_6$, ПГ $F-43m$).

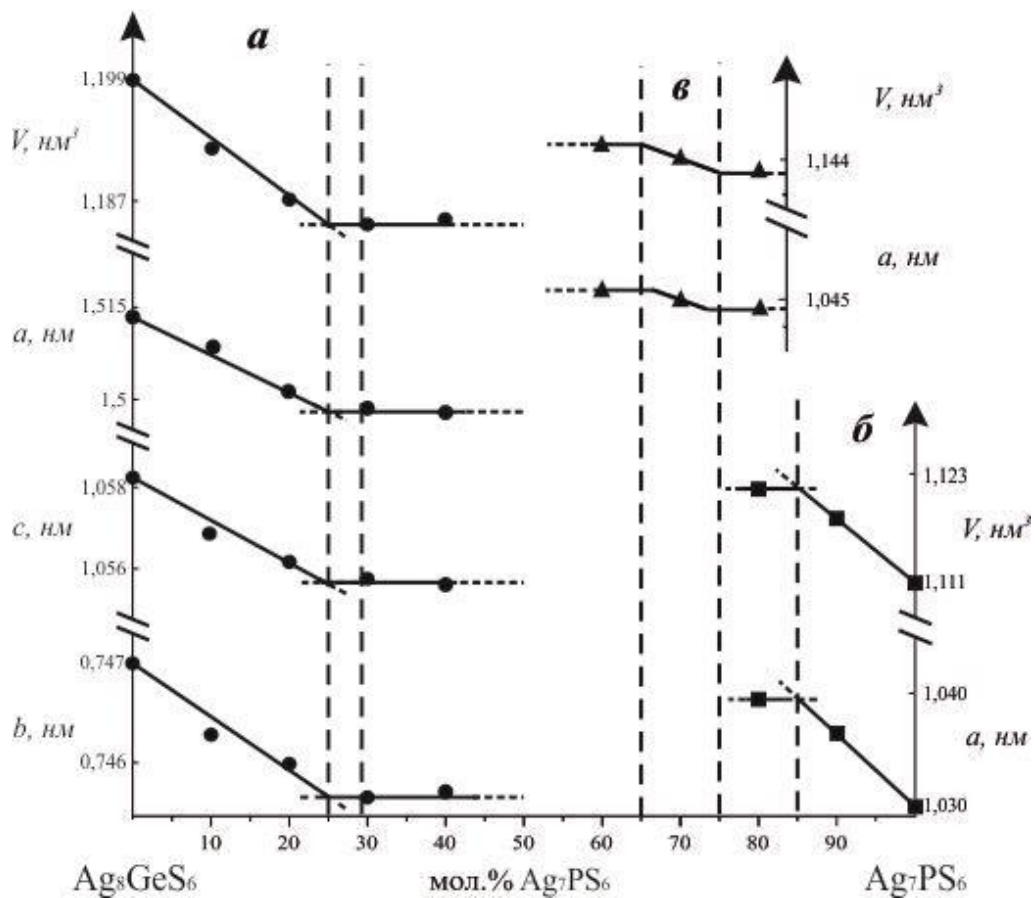


Рис. 3.70. Зміна параметрів елементарних комірок зразків перерізу $\text{Ag}_8\text{GeS}_6 - \text{Ag}_7\text{PS}_6$

Утворення γ - та β -твердих розчинів на основі НТМ вихідних сульфідів різко знижує температуру поліморфного перетворення обох сполук. Поліморфне перетворення Ag_8GeS_6 знижується від 493 до 382 К в діапазоні концентрацій 0-20 мол. % Ag_7PS_6 , а далі зміщується в область нижче 300 К. Поліморфне перетворення сполуки Ag_7PS_6 знижується від 545 до 450 К для 80 мол. % Ag_7PS_6 . ВТМ кубічна фаза є термічно стабільною від кривої солідусу у всьому концентраційному інтервалі до кімнатної температури в межах 65-75 мол. % Ag_7PS_6 .

Результати ДТА вказують на те, що система $\text{Ag}_8\text{GeS}_6 - \text{Ag}_7\text{PS}_6$ (рис. 3.71) є квазібінарним перерізом квазіпотрійної системи $\text{Ag}_2\text{S} - \text{GeS}_2 - \text{P}_2\text{S}_5$ і характеризується повною взаємною розчинністю компонентів між ВТ-модифікаціями цих сполук ($\text{Ag}_{8-x}\text{Ge}_{1-x}\text{P}_x\text{S}_6$).

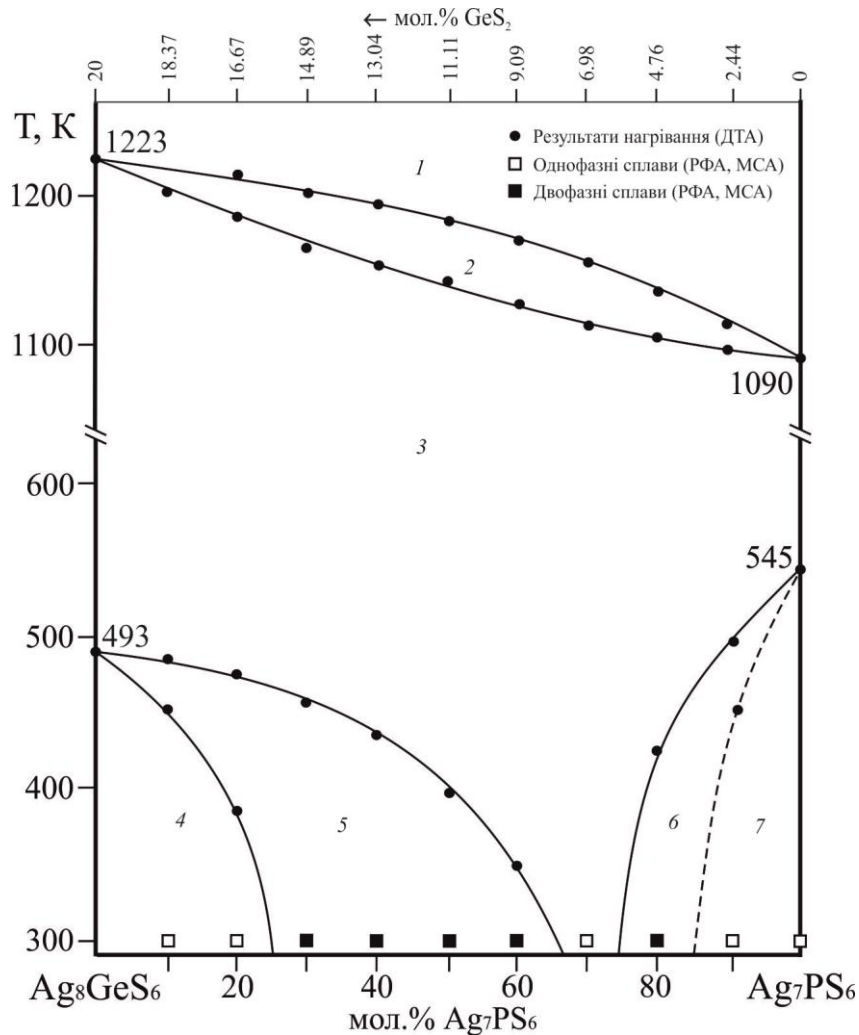


Рис. 3.71. Діаграма стану системи $\text{Ag}_8\text{GeS}_6 - \text{Ag}_7\text{PS}_6$
(1 – L; 2 – L+ δ ; 3 – δ ; 4 – γ ; 5 – γ + δ ; 6 – δ + β ; 7 – β)

На кривих ліквідусу та солідусу немає точок екстремуму (I тип за Розебомом). Як видно з цієї діаграми стану при 500 К двофазною є лише область в невеликому концентраційному інтервалі від 90 мол. % до ~95 мол. % Ag_7PS_6 між твердими розчинами ВТ модифікації $Ag_{8-x}Ge_{1-x}P_xS_6$, (ПГ *F-43m*) та НТМ Ag_7PS_6 , (ПГ *P213*), а не між НТ модифікаціями вихідних сполук, як було вказано в роботі [237].

3.7.2. Ізотермічний переріз системи $Ag_2S - GeS_2 - P_2S_5$ при 500 К

На рис. 3.72 представлено порошкограми зразків, що потрапляють на переріз $Ag_3PS_4 - GeS_2$, який є ключовим при тріангуляції системи $Ag_2S - GeS_2 - P_2S_5$ при температурі 500 К.

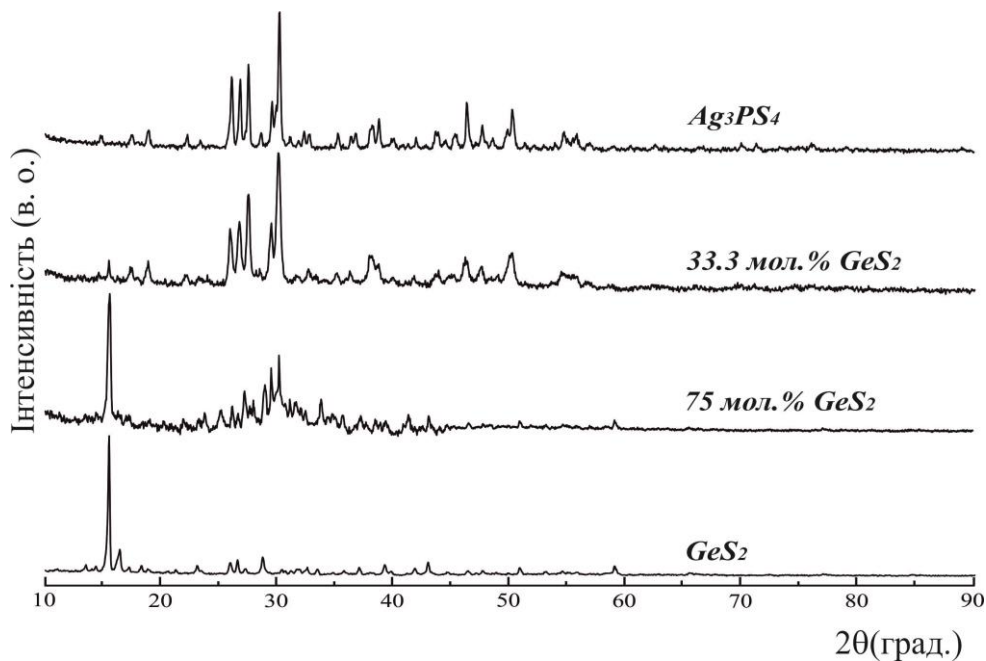


Рис. 3.72. Дифрактограми типових зразків перерізу $Ag_3PS_4 - GeS_2$ при 500 К

При складі 60 мол. % $Ag_2S - 20$ мол. % $GeS_2 - 20$ мол. % P_2S_5 переріз $Ag_3PS_4 - GeS_2$ перетинається з перерізом між сполуками $Ag_4P_2S_7$ та Ag_2GeS_3 . Тому всі інші перерізи розміщуватимуться в межах $P_2S_5 - Ag_3PS_4 - Ag_{10}Ge_3S_{11} - GeS_2$ лише так як представлено на ізотермічному перерізі цієї квазіпотрійної системи (рис. 3.73).

При 500 К між 10 однофазними полями (Ag_2S , GeS_2 , α - P_2S_5 , δ - Ag_8GeS_6 , $Ag_{10}Ge_3S_{11}$, Ag_2GeS_3 , β - Ag_7PS_6 , ζ - Ag_3PS_4 , $Ag_4P_2S_7$, $AgPS_3$) лежать 17 областей

двофазних рівноваг: $\text{Ag}_2\text{S} - \beta$, $\beta - \zeta$, $\zeta - \text{Ag}_4\text{P}_2\text{S}_7$, $\text{Ag}_4\text{P}_2\text{S}_7 - \text{AgPS}_3$, $\text{AgPS}_3 - \alpha$, $\text{Ag}_2\text{S} - \delta$, $\delta - \text{Ag}_{10}\text{Ge}_3\text{S}_{11}$, $\text{Ag}_{10}\text{Ge}_3\text{S}_{11} - \text{Ag}_2\text{GeS}_3$, $\text{Ag}_2\text{GeS}_3 - \text{GeS}_2$, $\text{GeS}_2 - \alpha$, $\beta - \delta$, $\zeta - \delta$, $\zeta - \text{Ag}_{10}\text{Ge}_3\text{S}_{11}$, $\zeta - \text{Ag}_2\text{GeS}_3$, $\zeta - \text{GeS}_2$, $\text{Ag}_4\text{P}_2\text{S}_7 - \text{GeS}_2$, $\text{AgPS}_3 - \text{GeS}_2$, які поділяють концентраційний трикутник на 8 полів трифазних полів. При цій температурі, як видно із перерізу дуже велика розчинність на основі ВТМ- Ag_8GeS_6 (до 90 мол. % Ag_7PS_6). Тому є значними двофазні області $\text{Ag}_2\text{S} - \text{ВТМ-}\text{Ag}_8\text{GeS}_6$ та $\text{ВТМ-}\text{Ag}_8\text{GeS}_6 - \text{Ag}_{10}\text{Ge}_3\text{S}_{11}$.

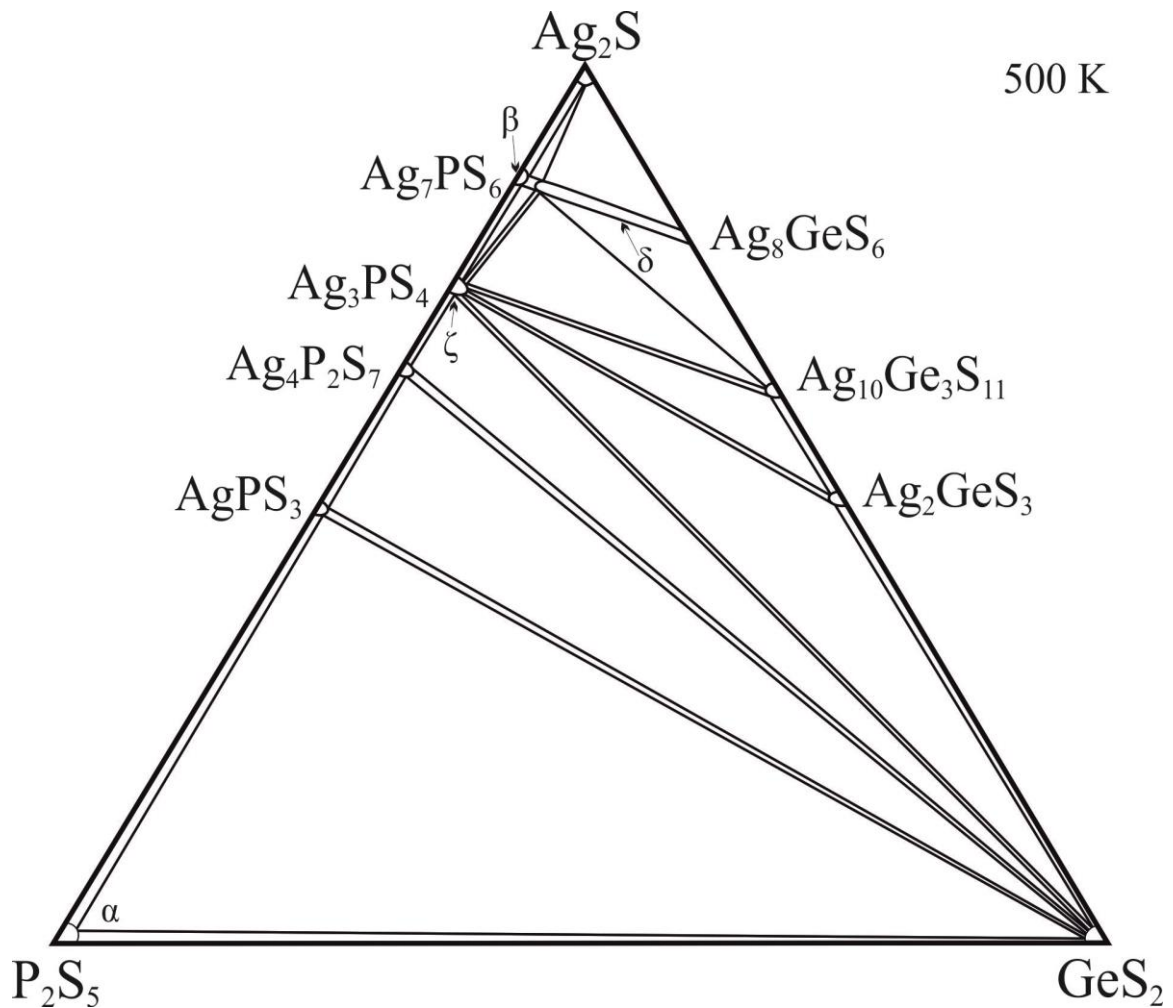


Рис. 3.73. Ізотермічний переріз системи $\text{Ag}_2\text{S} - \text{GeS}_2 - \text{P}_2\text{S}_5$ при 500 К

Синтезовані зразки за температури 500 К є двофазними як в частині $\text{Ag}_2\text{S} - \text{Ag}_7\text{PS}_6 - \text{Ag}_8\text{GeS}_6$ ($\text{Ag}_2\text{S} + \text{ВТМ-}\text{Ag}_8\text{GeS}_6$), так і між Ag_3PS_4 , Ag_7PS_6 і $\text{Ag}_{10}\text{Ge}_3\text{S}_{11}$ ($\text{Ag}_3\text{PS}_4 + \text{ВТМ-}\text{Ag}_8\text{GeS}_6$). Однак $\text{ВТМ-}\text{Ag}_8\text{GeS}_6$ (ПГ $F-43m$) швидко, незалежно від умов відпалу та гарту, переходить у НТМ- Ag_8GeS_6 (ПГ $P2_13$).

3.8. Система $\text{Ag}_2\text{S} - \text{SnS}_2 - \text{P}_2\text{S}_5$

Фазові рівноваги в квазіпотрійній системі $\text{Ag}_2\text{S} - \text{SnS}_2 - \text{P}_2\text{S}_5$ при 500 К вивчалися по ~45 зразках та 9 додатково по перетину $\text{Ag}_8\text{SnS}_6 - \text{Ag}_7\text{PS}_6$ в усьому температурному інтервалі від кімнатної для побудови політермічного перерізу (рис. 3.74).

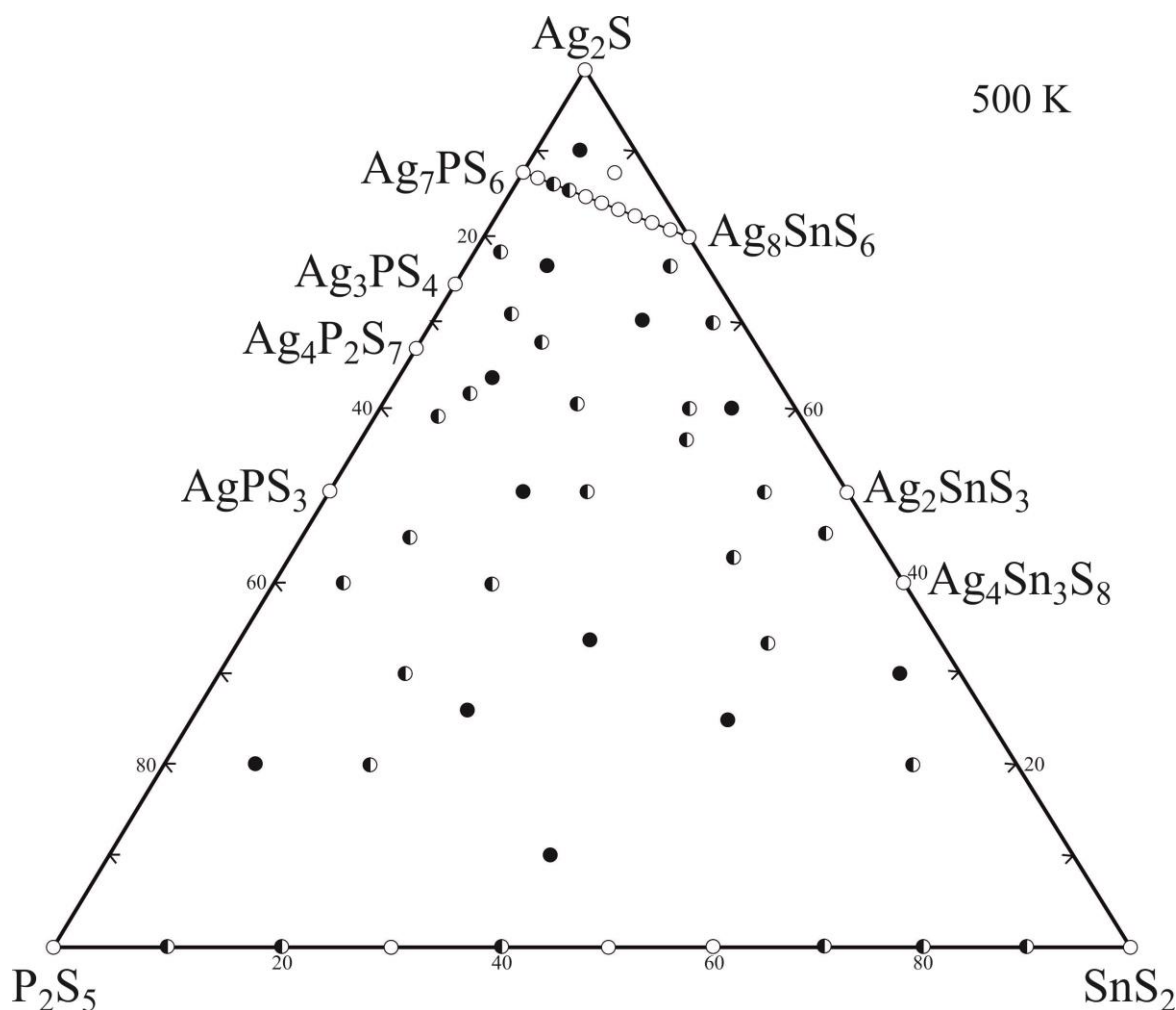


Рис. 3.74. Хімічний та фазовий склад сплавів системи $\text{Ag}_2\text{S} - \text{SnS}_2 - \text{P}_2\text{S}_5$

В системі $\text{Ag}_2\text{S} - \text{SnS}_2 - \text{P}_2\text{S}_5$ за температури 500 К підтверджено існування тернарних сполук Ag_8SnS_6 , Ag_2SnS_3 , $\text{Ag}_4\text{Sn}_3\text{S}_8$, Ag_7PS_6 , Ag_3PS_4 , $\text{Ag}_4\text{P}_2\text{S}_7$, AgPS_3 (табл. Дод. Г, рис. 3.68, рис. 3.75). Порошкограма фази « $\text{Ag}_2\text{Sn}_2\text{S}_5$ », про яку повідомляють в літературі, має аналогічні до $\text{Ag}_4\text{Sn}_3\text{S}_8$ відбиття, тому її не вважаємо індивідуальною фазою.

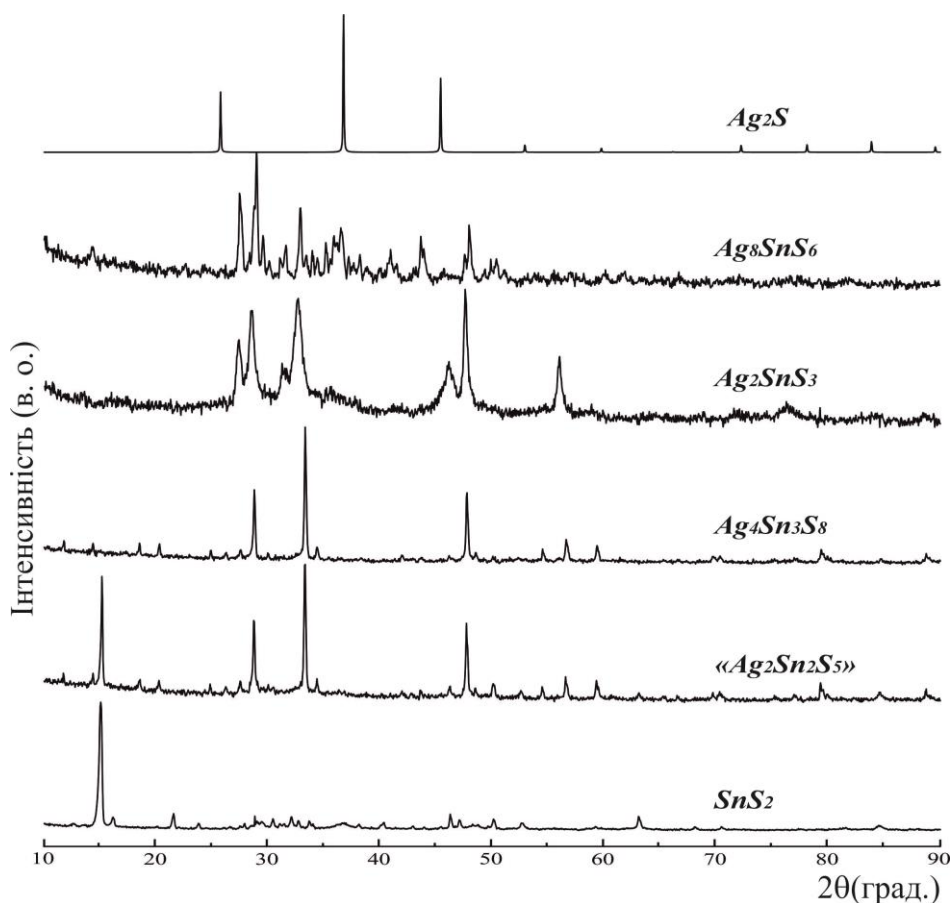


Рис. 3.75. Дифрактограми бінарних та тернарних сполук системи $\text{Ag}_2\text{S} - \text{SnS}_2$

3.8.1. Переріз $\text{Ag}_8\text{SnS}_6 - \text{Ag}_7\text{PS}_6$

Система $\text{Ag}_8\text{SnS}_6 - \text{Ag}_7\text{PS}_6$ по характеру взаємодії подібна до аналогічної германієвмісної. Дані РФА повільно охолоджених після відпалу сплавів (рис. 3.76) показують, що дифракційні картини зразків твердих розчинів є якісно подібними до НТ-модифікацій цих вихідних сполук в межах майже до 70 мол. % Ag_8SnS_6 та Ag_7PS_6 .

В твердих розчинах на основі Ag_8SnS_6 присутні рефлекси, характерні для ромбічної структури, ПГ $Pna2_1$, а на основі Ag_7PS_6 – кубічної структури, ПГ $P2_13$. Зразки складів 50 та 60 мол. % Ag_7PS_6 кристалізуються в кубічній структурі ВТ-модифікацій цих аргіродитів (ПГ $F-43m$).

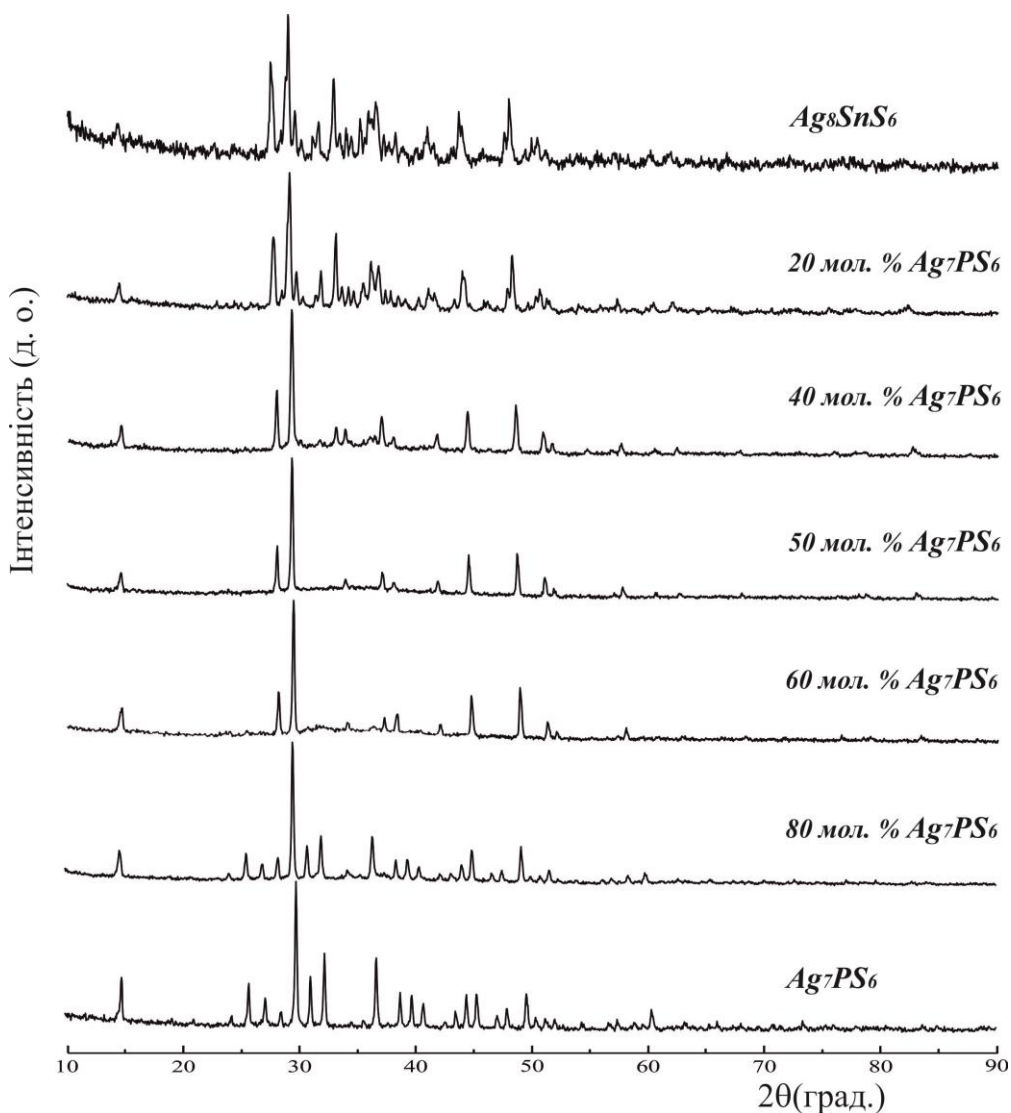


Рис. 3.76. Дифрактограми типових зразків системи $\text{Ag}_8\text{SnS}_6 - \text{Ag}_7\text{PS}_6$

Рентгенограми проміжних сплавів є двофазними та складаються з набору ліній відбиття трьох цих фаз (30, 40 мол. % Ag_7PS_6 , ПГ $Pna2_1$ + ПГ $F-43m$) та 70 мол. % Ag_7PS_6 , ПГ $P2_13$ + ПГ $F-43m$), що узгоджується з даними [238]. Зміщення дифракційних ліній у бік малих кутів добре спостерігається при заміні $\text{P} + \text{Ag} \rightarrow 2\text{Sn}$. Це пов'язано з тим що іонний радіус Стануму ($r(\text{Sn}^{4+}) = 0,067$ нм) значно більший порівняно з іонним радіусом Фосфору ($r(\text{P}^{5+}) = 0,035$ нм). Як видно, параметри ґраток в межах твердих розчинів лінійно зменшуються зі збільшенням вмісту Фосфору (рис. 3.77) (*а* – НТМ- Ag_8SnS_6 , ПГ $Pna2_1$; *б* – НТМ- Ag_7PS_6 , ПГ $P2_13$; *в* – ВТМ- $\text{Ag}_{8-x}\text{Sn}_{1-x}\text{P}_x\text{S}_6$, ПГ $F-43m$).

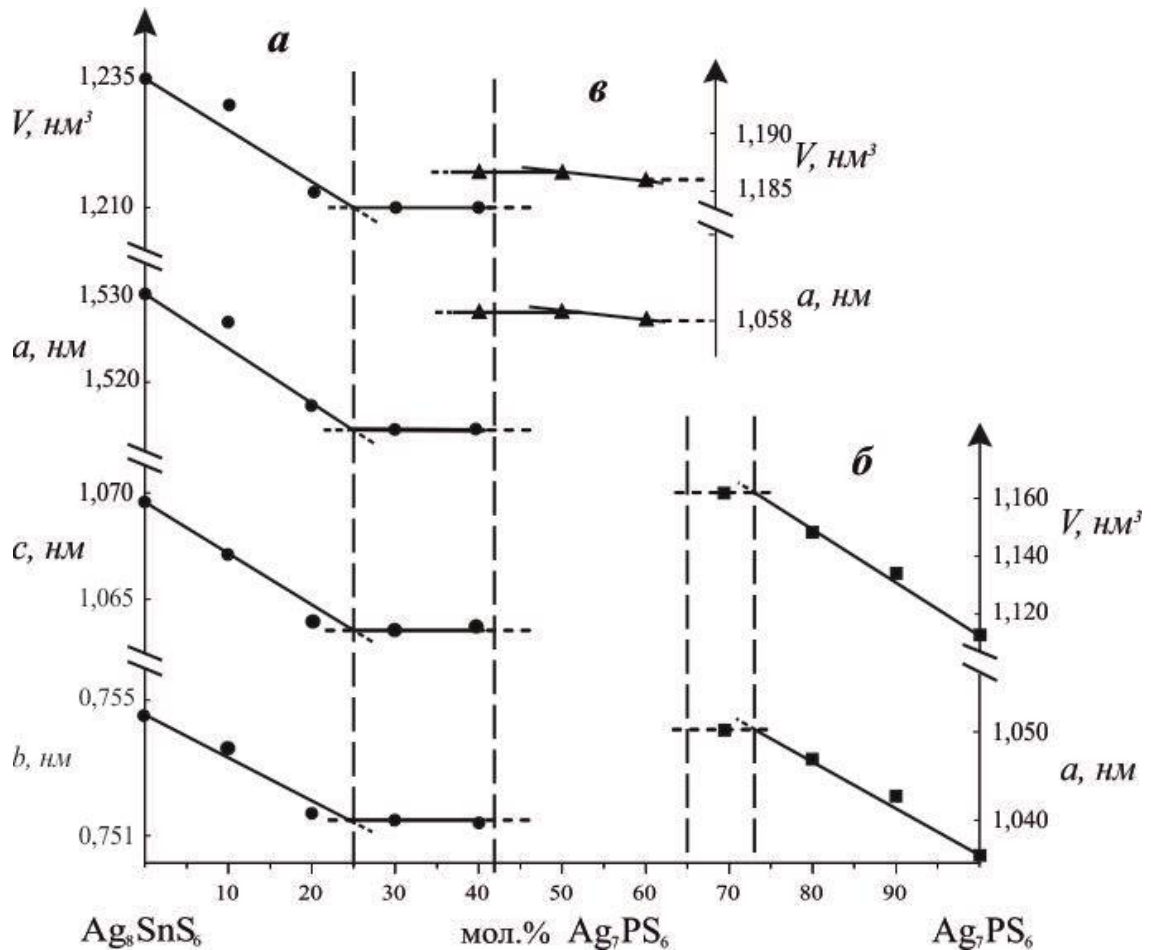


Рис. 3.77. Зміна параметрів елементарної ґратки у твердих розчинах системи $\text{Ag}_8\text{SnS}_6 - \text{Ag}_7\text{PS}_6$

Також було проаналізовано структури двох окремих складів з твердих розчинів. Кристалічні структури фаз $\text{Ag}_{7.1}\text{Sn}_{0.1}\text{P}_{0.9}\text{S}_6$ та $\text{Ag}_{7.5}\text{Sn}_{0.5}\text{P}_{0.5}\text{S}_6$ вивчені методом порошку і є окремими складами твердого розчину на основі сполуки Ag_8SnS_6 (ПГ *F-43m*).

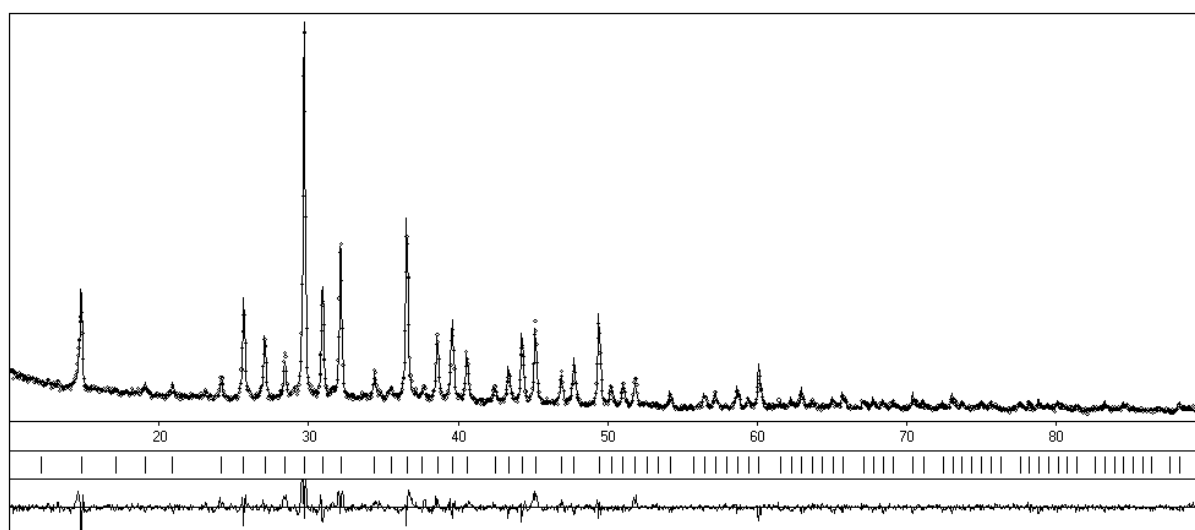
Умови рентгенівського експерименту та кристалографічні параметри наведені в табл. 3.4.

На рис. 3.78 та 3.79 представлені експериментальні і теоретичні профілі дифрактограм та різниці між ними для $\text{Ag}_{7.1}\text{Sn}_{0.1}\text{P}_{0.9}\text{S}_6$ та $\text{Ag}_{7.5}\text{Sn}_{0.5}\text{P}_{0.5}\text{S}_6$.

Таблиця 3.4.

Кристалохімічні параметри фаз $\text{Ag}_{7.1}\text{Sn}_{0.1}\text{P}_{0.9}\text{S}_6$ та $\text{Ag}_{7.5}\text{Sn}_{0.5}\text{P}_{0.5}\text{S}_6$

| Параметри | $\text{Ag}_{7.1}\text{Sn}_{0.1}\text{P}_{0.9}\text{S}_6$ | $\text{Ag}_{7.5}\text{Sn}_{0.5}\text{P}_{0.5}\text{S}_6$ |
|---|--|--|
| Просторова група | $P2_13$ | $F-43m$ |
| a (нм) | 1,04302(4) | 1,05758(7) |
| Об'єм комірки (нм ³) | 1,1347(1) | 1,1829(2) |
| Кількість атомів в комірни | 56,4 | 58 |
| Густина (обрахована) (г/см ³) | 5,8414(7) | 6,043(1) |
| Адсорбційний коефіцієнт (1/см) | 1107,45 | 1178,26 |
| Випромінювання, довжина хвилі (нм) | CuK α 1.54185 | |
| Дифрактометр | ДРОН-4-13 | |
| Спосіб обрахунку | Повнопрофільний | |
| Програма для обрахунку | CSD | |
| Кількість атомних позицій | 9 | 7 |
| Кількість вільних параметрів | 23 | 16 |
| 2Θ та $\sin\Theta/\lambda$ (макс.) | 90,05; 0,459 | |
| R_I | 0,0650 | 0,0597 |
| R_P | 0,2994 | 0,2408 |
| Фактор шкали | 0,954(4) | 0,3394(1) |

Рис. 3.78. Теоретична та експериментальна дифрактограми $\text{Ag}_{7.1}\text{Sn}_{0.1}\text{P}_{0.9}\text{S}_6$ та їх різницєва

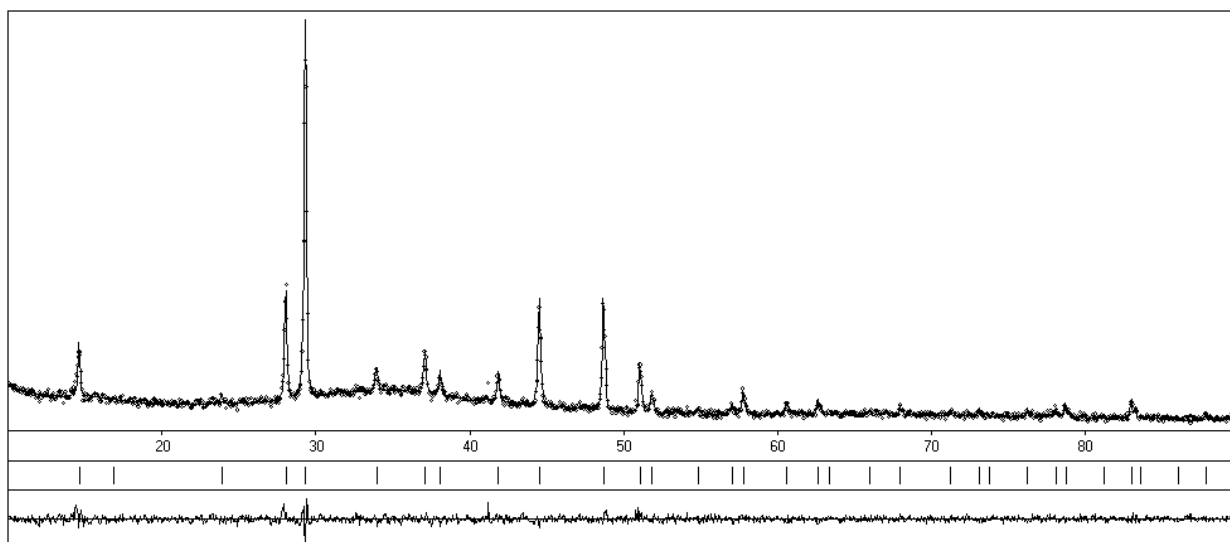


Рис. 3.79. Теоретична та експериментальна дифрактограми $\text{Ag}_{7.5}\text{Sn}_{0.5}\text{P}_{0.5}\text{S}_6$ та їх різницєва

Тетрарні фази $\text{Ag}_{7.1}\text{Sn}_{0.1}\text{P}_{0.9}\text{S}_6$ та $\text{Ag}_{7.5}\text{Sn}_{0.5}\text{P}_{0.5}\text{S}_6$ утворюються шляхом заміщення атомів P^{+5} атомами Sn^{+4} та Ag^{+1} . Укладка катіонних багатогранників, що чергуються пустотами, в елементарній комірці представлена на рис. 3.80.

В табл. 3.5 подані уточнені координати та параметри зміщення атомів у структурах тетрарних фаз.

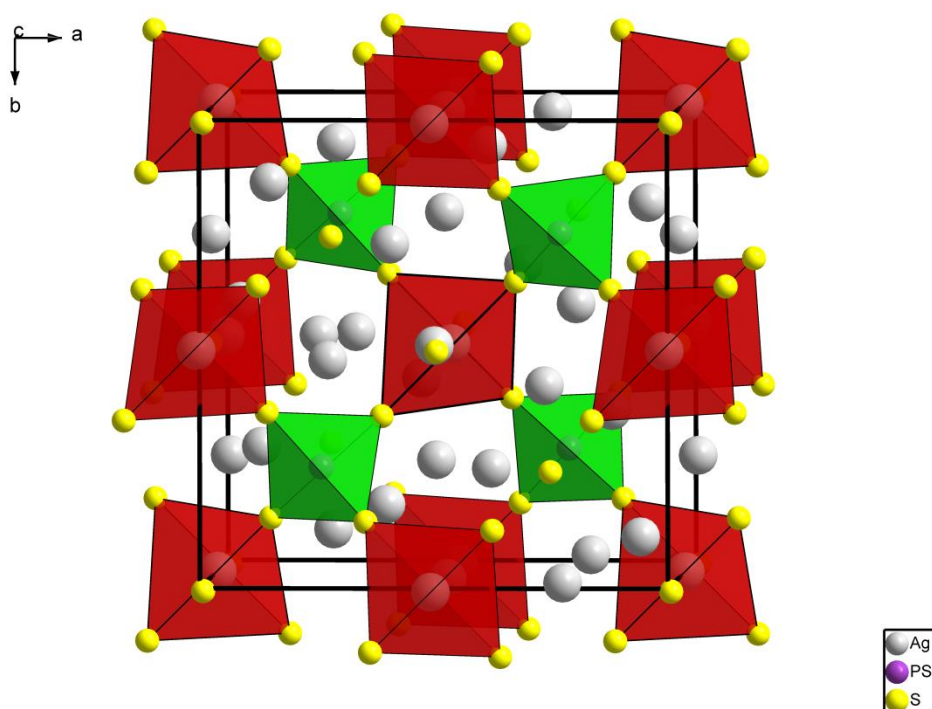


Рис. 3.80. Укладка багатогранників атомів Ag, P, Sn в елементарній комірці

Таблиця 3.5.

Координати та ізотропні параметри теплового коливання атомів у структурах



| $\text{Ag}_{7.1}\text{Sn}_{0.1}\text{P}_{0.9}\text{S}_6$ | | | | | |
|---|-----|------------|------------|------------|---|
| АТОМИ | ПСТ | x/a | y/b | z/c | $B_{130} \times 10^2 \text{ (нм}^2\text{)}$ |
| Ag1 | 12b | 0,0724(5) | 0,4030(5) | 0,2689(4) | 1,76(9) |
| Ag2 | 12b | 0,2256(4) | 0,4884(5) | 0,4948(6) | 1,57(9) |
| Ag3 | 4a | 0,1410(5) | x | x | 2,5(2) |
| P1* | 4a | 0,7447(12) | x | x | 1,1(4) |
| S1 | 4a | 0,629(2) | x | x | 1,7(6) |
| S2 | 12b | 0,1343(14) | 0,6337(15) | 0,1543(13) | 1,3(3) |
| S3 | 4a | 0,2652(13) | x | x | 1,3(6) |
| S4 | 4a | 0,007(2) | x | x | 1,3(6) |
| Ag4 | 4a | 0,507(5) | x | x | 6,9(15) |
| * Occupations P1 (0,900 P + 0,100 Sn); Ag4* (0,100 Ag) | | | | | |
| $\text{Ag}_{7.5}\text{Sn}_{0.5}\text{P}_{0.5}\text{S}_6$ | | | | | |
| АТОМИ | ПСТ | x/a | y/b | z/c | $B_{130} \times 10^2 \text{ (нм}^2\text{)}$ |
| Sn1* | 4b | 1/2 | 1/2 | 1/2 | 1,0(3) |
| Ag1* | 96i | 0,847(2) | 0,072(2) | 0,121(3) | 1,2(7) |
| Ag2* | 48h | 0,2322(6) | x | 0,0255(6) | 1,2(2) |
| Ag3* | 48h | 0,8329(5) | x | 0,0283(7) | 1,77(15) |
| S1 | 4a | 0 | 0 | 0 | 2,7(6) |
| S2 | 4c | 1/4 | 1/4 | 1/4 | 1,2(5) |
| S3 | 16e | 0,6183(10) | x | x | 0,9(3) |
| * Occupations Sn1 (0,500 Sn + 0,500 P); Ag1 (0,045 Ag); Ag2 (0,250 Ag); Ag3 (0,285 Ag) | | | | | |

Квазіподвійна система $\text{Ag}_8\text{SnS}_6 - \text{Ag}_7\text{PS}_6$ згідно результатів ДТА (рис. 3.81) характеризується утворенням неперервного ряду твердих розчинів ($\text{Ag}_{8-x}\text{Sn}_{1-x}\text{P}_x\text{S}_6$) між VT-модифікаціями вихідних сполук (ПГ F-43m).

Криві ліквідусу та солідусу мають мінімум при ~65 мол. % Ag_7PS_6 (III тип за Розебомом). В підсолідусній області нижче температур фазових перетворень обох вихідних сульфідів між однофазними областями знаходяться двофазні області в

межах ~ 25 -42 мол. % та ~ 65 -73 мол. % Ag_7PS_6 . Як і в аналогічній системі з Германієм, ця діаграма відрізняється від представленої в роботі [238].

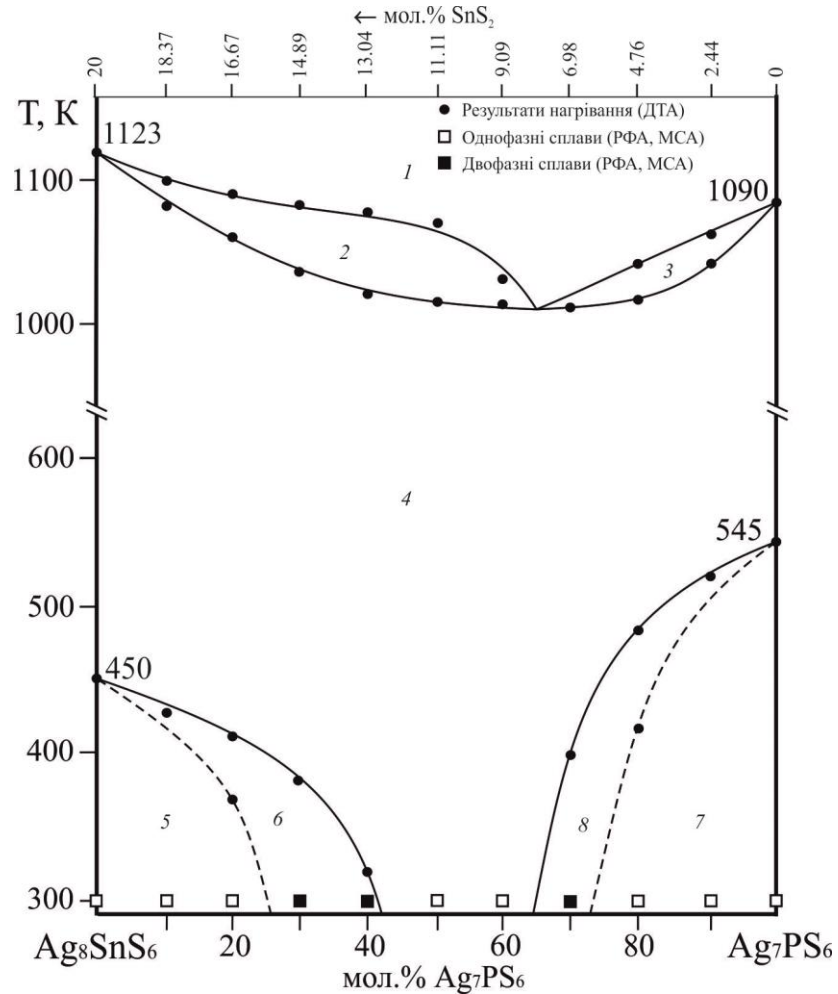


Рис. 3.81. Діаграма стану системи $\text{Ag}_8\text{SnS}_6 - \text{Ag}_7\text{PS}_6$
(1 – L; 2 – L+ γ ; 3 – L+ γ ; 4 – γ ; 5 – α ; 6 – α + γ ; 7 – β ; 8 – β + γ)

При обраній температурі відпалу (500 K) на ізотермічному перерізі квазіпотрійної системи $\text{Ag}_2\text{S} - \text{SnS}_2 - \text{P}_2\text{S}_5$, двофазною між аргіродитами має бути лише область 82-90 мол. % Ag_7PS_6 , де в рівновазі знаходяться тверді розчини ВТМ $\text{Ag}_{8-x}\text{Sn}_{1-x}\text{P}_x\text{S}_6$, (ПГ *F-43m*) та НТМ Ag_7PS_6 , (ПГ *P213*). При охолодженні до кімнатної температури НТМ вихідних сполук утворюються двофазні області, що не є більшими 18 мол. %.

3.8.2. Ізотермічний переріз системи $\text{Ag}_2\text{S} - \text{SnS}_2 - \text{P}_2\text{S}_5$ при 500 К

У верхній частині квазіпотрійної системи $\text{Ag}_2\text{S} - \text{SnS}_2 - \text{P}_2\text{S}_5$ при 500 К характер взаємодії подібний до аналогічної германієвмісної (хоча в ній відсутня сполука складу « $\text{Ag}_{10}\text{Sn}_3\text{S}_{11}$ »), лише області двофазних рівноваг ($\text{Ag}_2\text{S} + \text{VTM-Ag}_8\text{SnS}_6$ та $\text{VTM-Ag}_8\text{SnS}_6 + \text{Ag}_2\text{SnS}_3$) є дещо вузькими через менший розмір існування $\text{VTM-Ag}_8\text{SnS}_6$ по перетину $\text{Ag}_8\text{SnS}_6 - \text{Ag}_7\text{PS}_6$.

Аналогічний та ключовий для триангуляції переріз $\text{Ag}_3\text{PS}_4 - \text{SnS}_2$, що засвідчує рівноваги від SnS_2 на сполуки фосфоровмісної обмежуючої $\text{Ag}_2\text{S} - \text{P}_2\text{S}_5$ представлено на рис. 3.82.

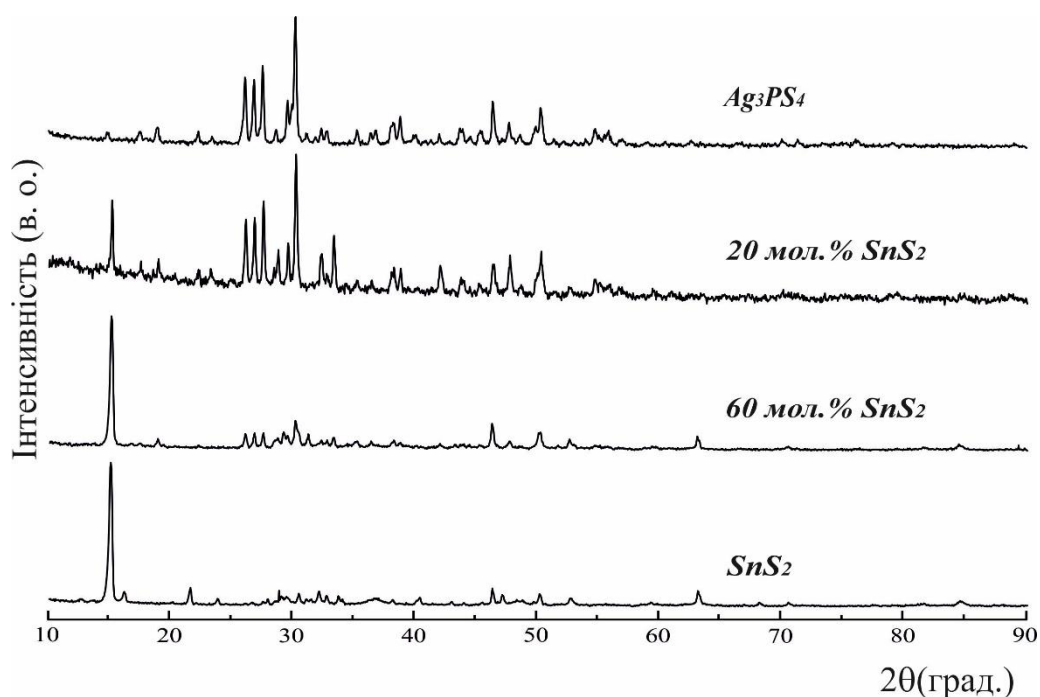
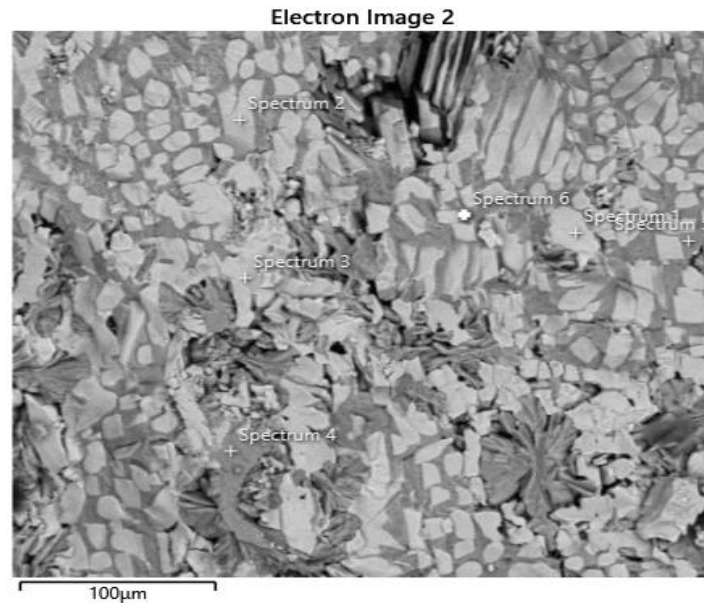


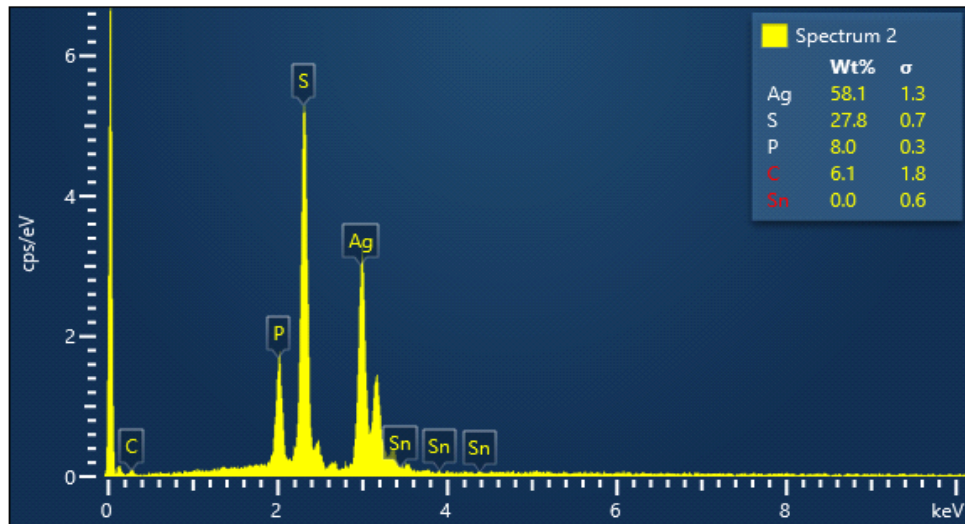
Рис. 3.82. Дифрактограми типових зразків перерізу $\text{Ag}_3\text{PS}_4 - \text{SnS}_2$

Інша половина цієї системи, нижче перерізу $\text{Ag}_4\text{P}_2\text{S}_7 - \text{SnS}_2$, відрізняється від аналогічної квазіпотрійної германієвмісної системи.

Методом енергодисперсійної рентгенівської спектроскопії визначено якісний та кількісний склад зразка 40 мол. % $\text{Ag}_2\text{S} - 20$ мол. % $\text{SnS}_2 - 40$ мол. % P_2S_5 , що потрапляє на перетин двох перерізів: $\text{Ag}_3\text{PS}_4 - \text{SnS}_2$ та $\text{Ag}_4\text{P}_2\text{S}_7 - \text{SnP}_2\text{S}_7$. Результат дослідження показав наявність двох сполук $\text{Ag}_4\text{P}_2\text{S}_7$ та SnP_2S_7 (рис. 3.83), разом з тим відсутність фази $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_9$.



a



б

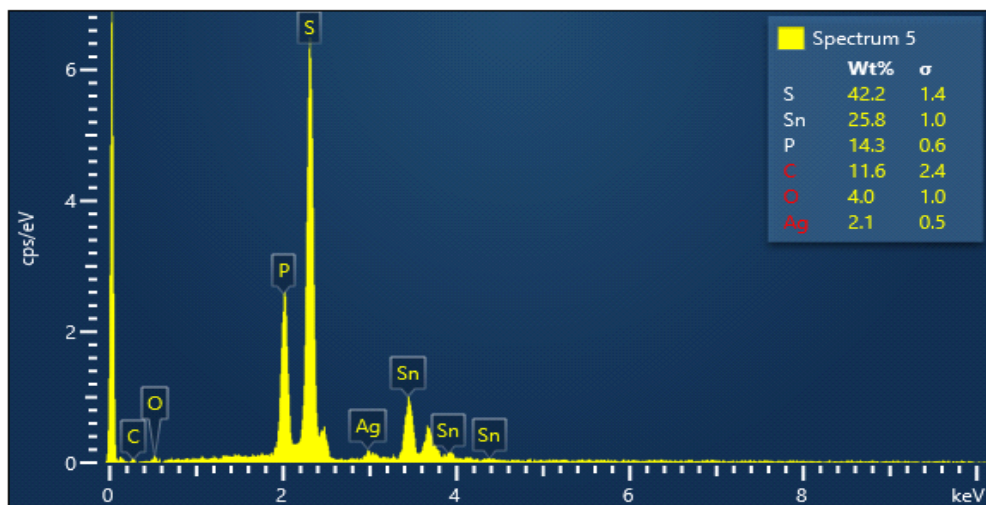


Рис. 3.83. Результат дослідження методом ЕДРС зразка складу 40 мол. % Ag_2S – 20 мол. % SnS_2 – 40 мол. % P_2S_5 : *a* – $\sim\text{Ag}_4\text{P}_2\text{S}_7$, *б* – $\sim\text{SnP}_2\text{S}_7$

Методом скануючої електронної мікроскопії досліджено морфологію поверхні цього ж зразка (40 мол. % Ag_2S – 20 мол. % SnS_2 – 40 мол. % P_2S_5). Результат представлено на рис. 3.84, як бачимо він є двофазним ($\text{Ag}_4\text{P}_2\text{S}_7$ + SnP_2S_7). Отже, в нижній частині концентраційного трикутника можливі лише наступні бінарні рівноваги $\text{Ag}_4\text{P}_2\text{S}_7$ – SnP_2S_7 , $\text{Ag}_4\text{P}_2\text{S}_7$ – $\text{SnP}_4\text{S}_{12}$, AgPS_3 – $\text{SnP}_4\text{S}_{12}$, а на перерізі SnS_2 – P_2S_5 існують сполуки стехіометричних складів $\sim\text{SnP}_4\text{S}_{12}$ та $\sim\text{SnP}_2\text{S}_7$.

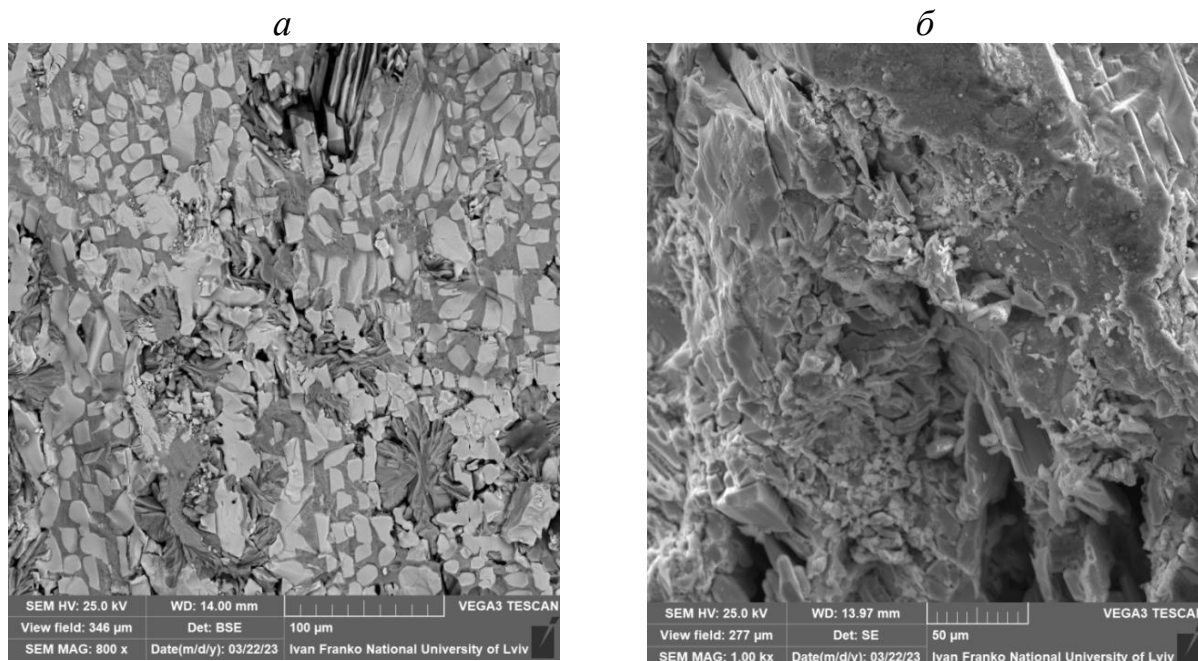


Рис. 3.84. СЕМ-зображення зразка 40 мол. % Ag_2S – 20 мол. % SnS_2 – 40 мол. % P_2S_5 при різному збільшенні: *a* – 800x, *б* – 1.00 kx

В системі Ag_2S – SnS_2 – P_2S_5 (рис. 3.85) при температурі 500 К встановлено існування 12 однофазних полів: Ag_2S , SnS_2 , $\alpha\text{-P}_2\text{S}_5$, $\beta\text{-Ag}_7\text{PS}_6$, $\delta\text{-Ag}_3\text{PS}_4$, $\text{Ag}_4\text{P}_2\text{S}_7$, AgPS_3 , $\gamma\text{-Ag}_8\text{SnS}_6$, Ag_2SnS_3 , $\text{Ag}_4\text{Sn}_3\text{S}_8$, $\text{SnP}_4\text{S}_{12}$, SnP_2S_7 .

Двофазні рівноваги: Ag_2S – β , β – δ , δ – $\text{Ag}_4\text{P}_2\text{S}_7$, $\text{Ag}_4\text{P}_2\text{S}_7$ – AgPS_3 , AgPS_3 – α , Ag_2S – γ , γ – Ag_2SnS_3 , Ag_2SnS_3 – $\text{Ag}_4\text{Sn}_3\text{S}_8$, $\text{Ag}_4\text{Sn}_3\text{S}_8$ – SnS_2 , SnS_2 – SnP_2S_7 , SnP_2S_7 – $\text{SnP}_4\text{S}_{12}$, $\text{SnP}_4\text{S}_{12}$ – α , β – γ , δ – γ , δ – Ag_2SnS_3 , δ – $\text{Ag}_4\text{Sn}_3\text{S}_8$, δ – SnS_2 , $\text{Ag}_4\text{P}_2\text{S}_7$ – SnS_2 , $\text{Ag}_4\text{P}_2\text{S}_7$ – SnP_2S_7 , $\text{Ag}_4\text{P}_2\text{S}_7$ – $\text{SnP}_4\text{S}_{12}$, AgPS_3 – $\text{SnP}_4\text{S}_{12}$ розділяють площину концентраційного трикутника на 10 трифазних полів.

Області гомогенності на основі вихідних бінарних та тернарних сполук є незначними, крім Ag_8SnS_6 та Ag_7PS_6 .

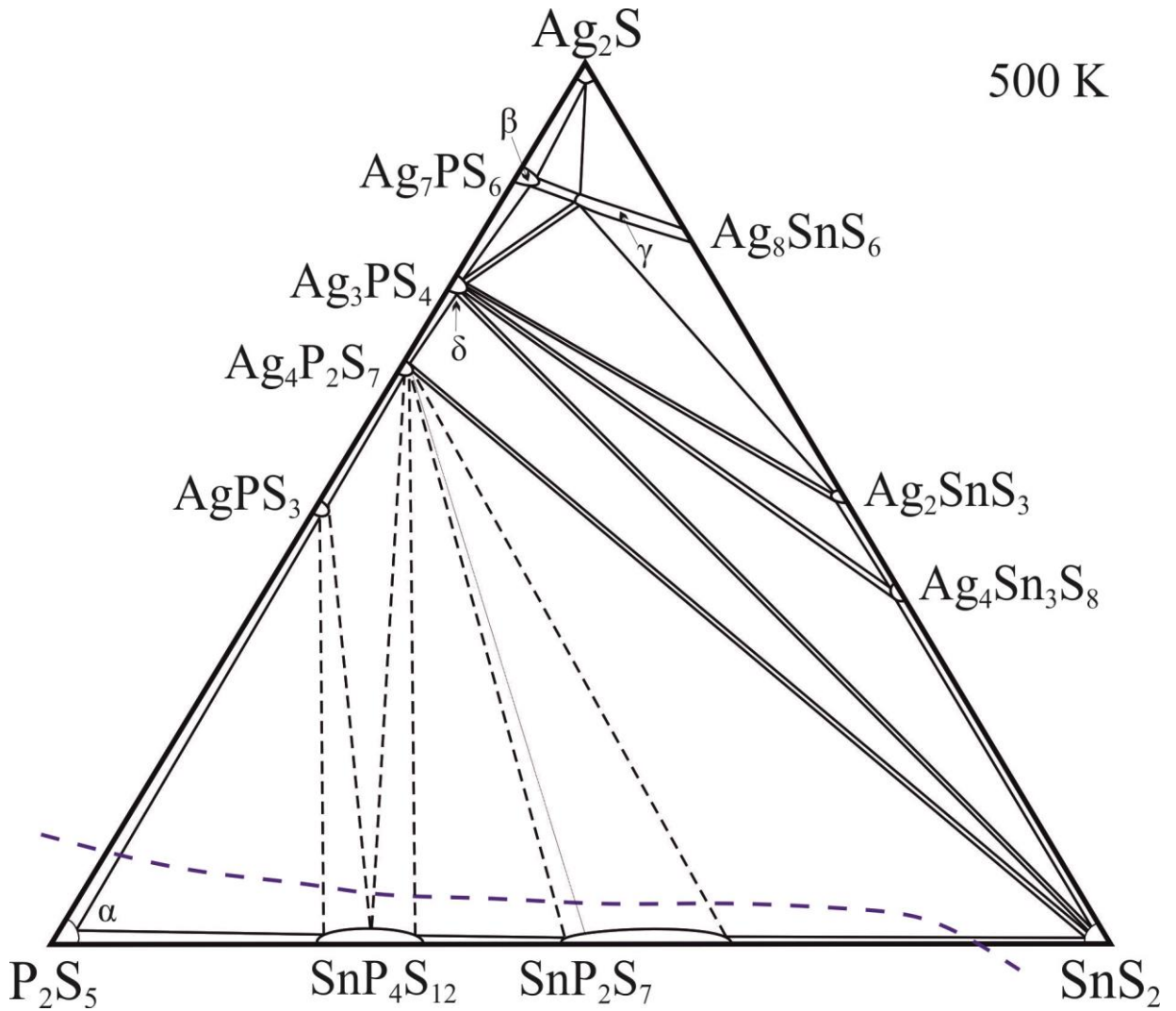


Рис. 3.85. Ізотермічний переріз системи $\text{Ag}_2\text{S} - \text{SnS}_2 - \text{P}_2\text{S}_5$ при 500 К

3.9. Система $\text{Ag}_2\text{S} - \text{As}_2\text{S}_3 - \text{GeS}_2$

Для дослідження фазових рівноваг в квазіпотрійній системі $\text{Ag}_2\text{S} - \text{As}_2\text{S}_3 - \text{GeS}_2$ було синтезовано ~35 сплавів, їх хімічний та фазовий склад наведений на рис. 3.86.

За умов експерименту в системі підтверджено існування тернарних сполук Ag_3AsS_3 , AgAsS_2 , Ag_8GeS_6 , $\text{Ag}_{10}\text{Ge}_3\text{S}_{11}$, Ag_2GeS_3 (табл. Дод. Г, рис. 3.67, рис. 3.87).

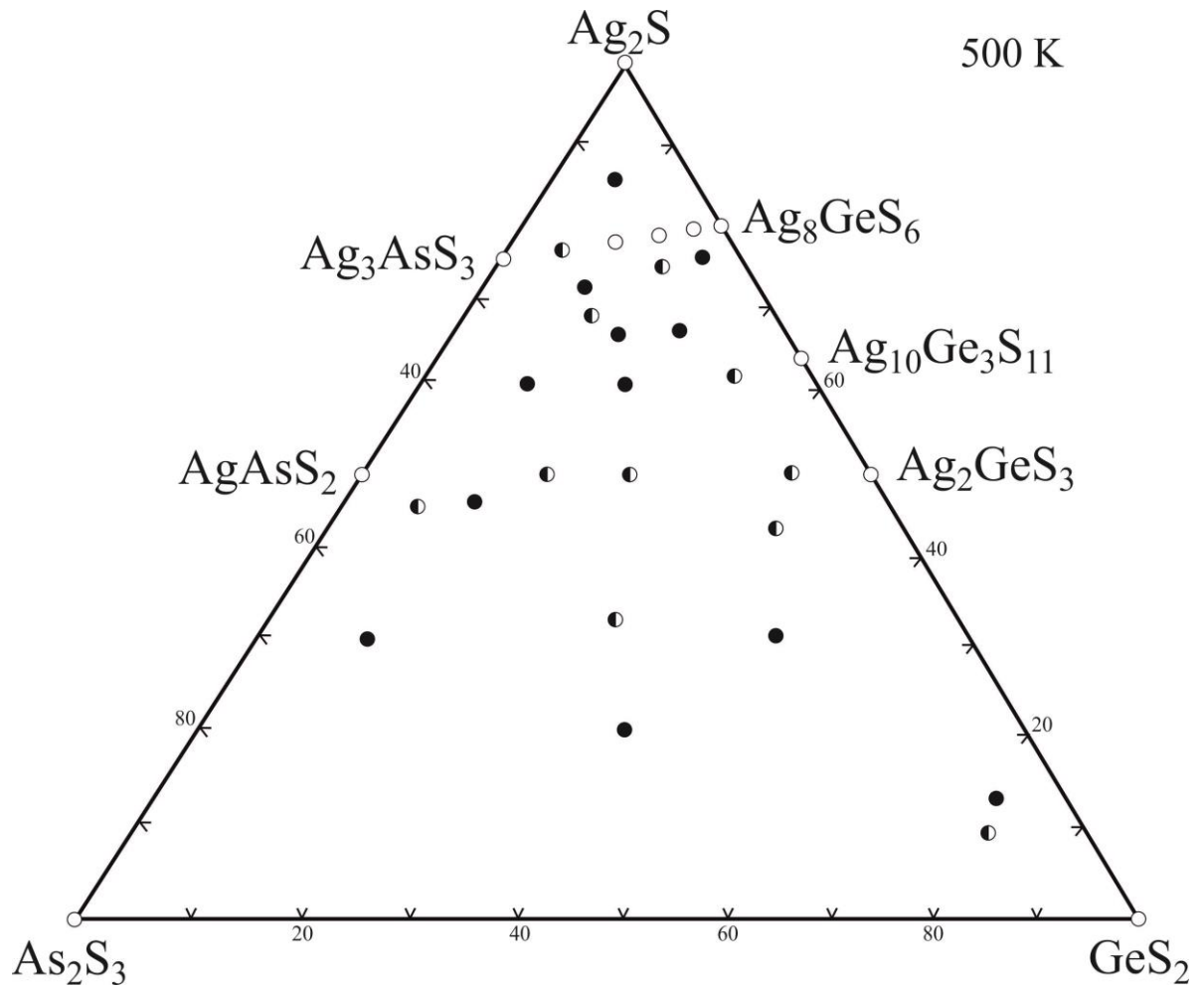


Рис. 3.86. Хімічний та фазовий склад сплавів системи $\text{Ag}_2\text{S} - \text{As}_2\text{S}_3 - \text{GeS}_2$

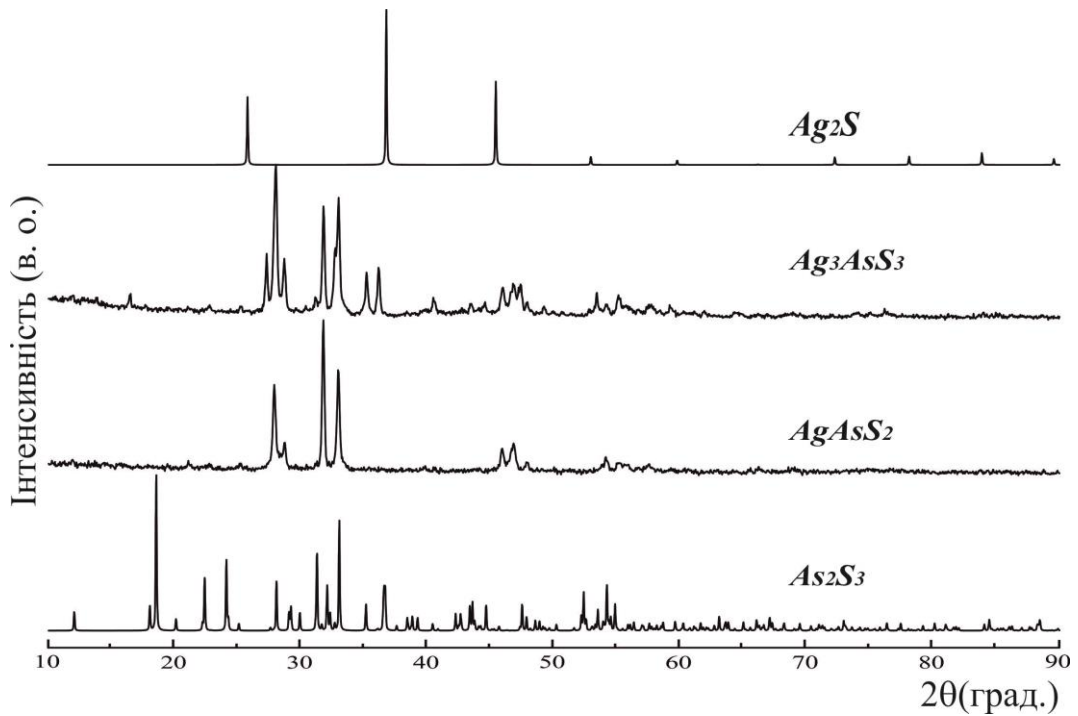


Рис. 3.87. Дифрактограми бінарних та тернарних сполук системи $\text{Ag}_2\text{S} - \text{As}_2\text{S}_3$

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

Фазові рівноваги в системі $\text{Ag}_2\text{S} - \text{As}_2\text{S}_3 - \text{GeS}_2$ [233, 239, 240] при 500 К представлено ізотермічним перерізом на рис. 3.88.

Встановлено існування 8 однофазних полів: Ag_2S , As_2S_3 , GeS_2 , Ag_3AsS_3 , AgAsS_2 , α (твердий розчин на основі Ag_8GeS_6), $\text{Ag}_{10}\text{Ge}_3\text{S}_{11}$, Ag_2GeS_3 між якими існує 13 двофазних рівноваг, які поділяють концентраційний трикутник на 10 трифазних полів: $\text{Ag}_2\text{S} - \text{Ag}_3\text{AsS}_3 - \alpha$, $\text{AgAsS}_2 - \text{Ag}_3\text{AsS}_3 - \alpha$, $\text{AgAsS}_2 - \alpha - \text{Ag}_{10}\text{Ge}_3\text{S}_{11}$, $\text{AgAsS}_2 - \text{Ag}_{10}\text{Ge}_3\text{S}_{11} - \text{Ag}_2\text{GeS}_3$, $\text{AgAsS}_2 - \text{Ag}_2\text{GeS}_3 - \text{GeS}_2$, $\text{As}_2\text{S}_3 - \text{AgAsS}_2 - \text{GeS}_2$.

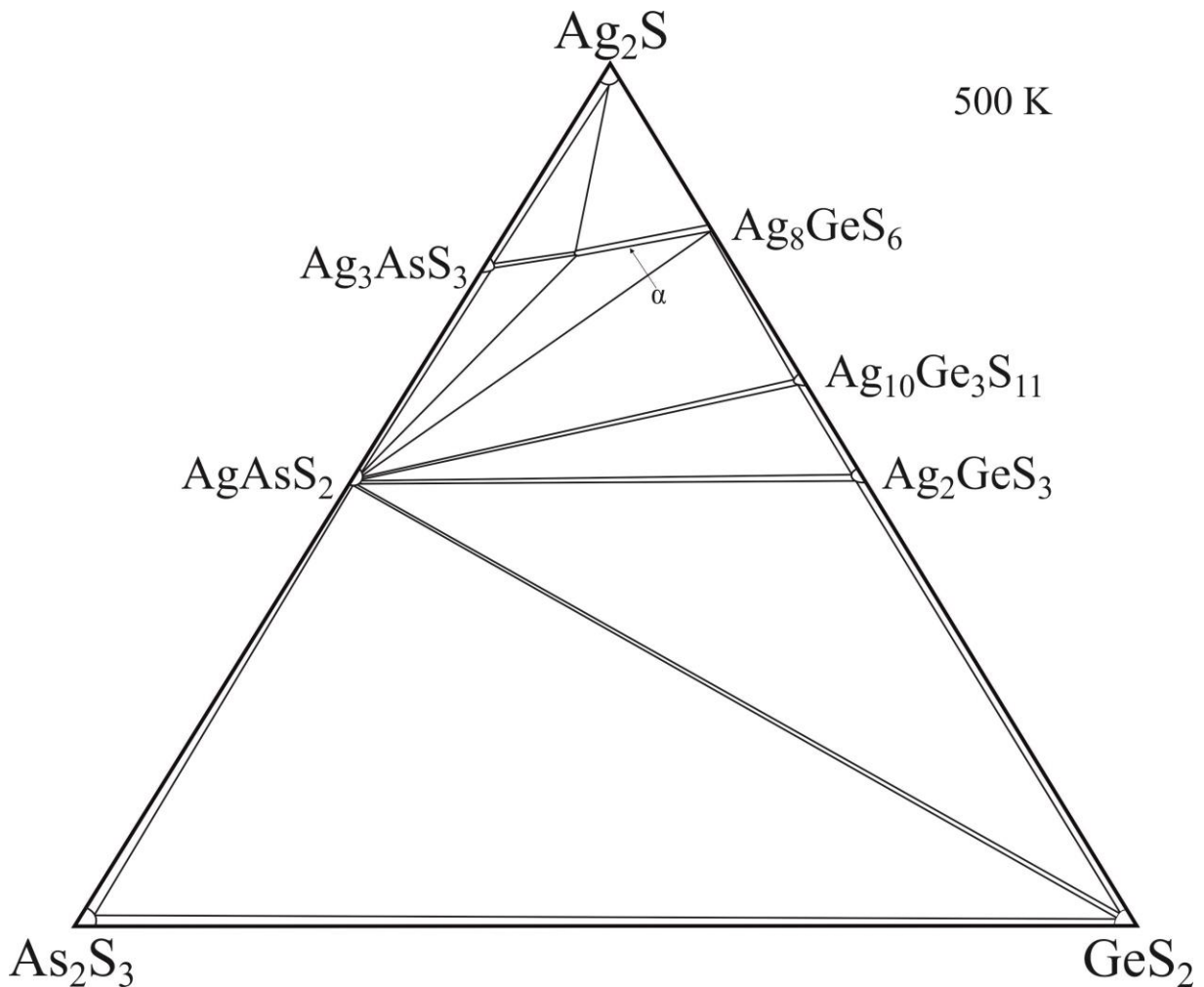


Рис. 3.88. Ізотермічний переріз системи $\text{Ag}_2\text{S} - \text{As}_2\text{S}_3 - \text{GeS}_2$ при 500 К

Квазібінарними системами у всьому концентраційному та температурному інтервалах є чотири із п'яти перерізів. Область гомогенності на основі сполуки

Ag_8GeS_6 має найбільшу протяжність (~20-100 мол. % Ag_8GeS_6) по квазібінарному перерізу $\text{Ag}_3\text{AsS}_3 - \text{Ag}_8\text{GeS}_6$ (рис. 3.89). Розчинність на основі інших сполук є незначною.

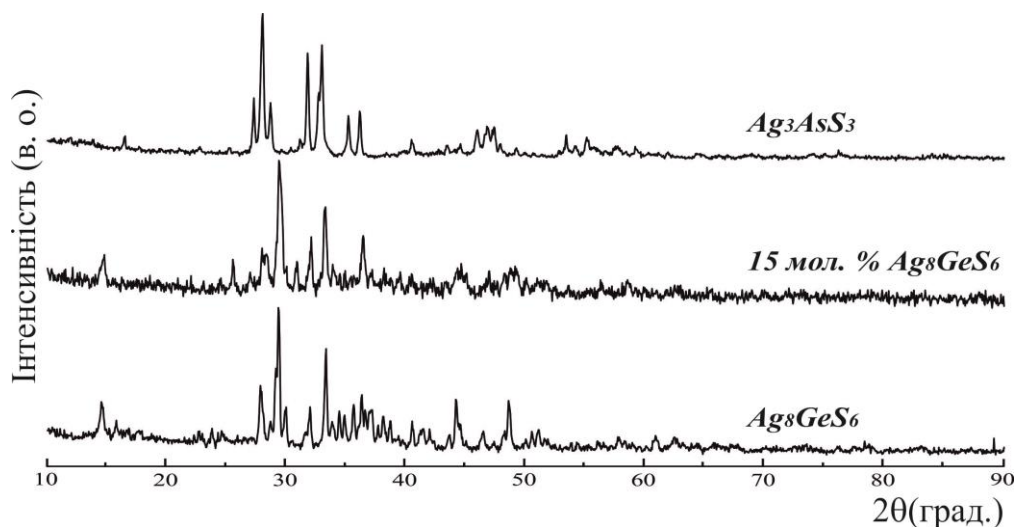


Рис. 3.89. Дифрактограми типових зразків системи $\text{Ag}_3\text{AsS}_3 - \text{Ag}_8\text{GeS}_6$

На рис. 3.90 наведена дифрактограма зразка, що потрапляє на переріз $\text{AgAsS}_2 - \text{Ag}_8\text{GeS}_6$. Порошкограма містить набір відбиттів обох вихідних тернарних фаз, що підтверджує двофазну рівновагу та, водночас, заперечує інші можливі: між Ag_3AsS_3 та $\text{Ag}_{10}\text{Ge}_3\text{S}_{11}$ ($\text{Ag}_{10}\text{Ge}_3\text{S}_{11}$, GeS_2).

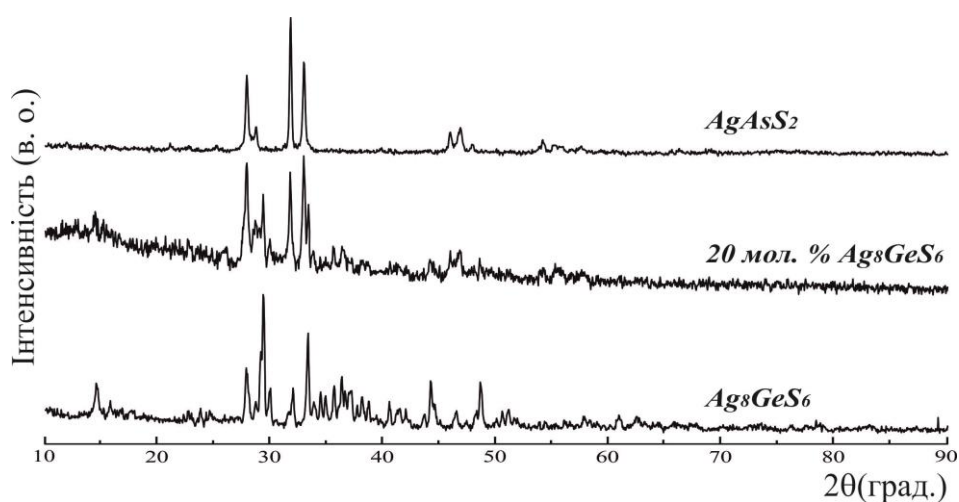


Рис. 3.90. Дифрактограми типових зразків системи $\text{AgAsS}_2 - \text{Ag}_8\text{GeS}_6$

3.10. Система $\text{Ag}_2\text{S} - \text{As}_2\text{S}_3 - \text{SnS}_2$

Фазові рівноваги в квазіпотрійній системі $\text{Ag}_2\text{S} - \text{As}_2\text{S}_3 - \text{SnS}_2$ було встановлено на ~35 сплавах, їх хімічний та фазовий склад наведений на рис. 3.91. В системі за температури відпалу підтверджено існування тернарних сполук Ag_3AsS_3 , AgAsS_2 , Ag_8SnS_6 , Ag_2SnS_3 , $\text{Ag}_4\text{Sn}_3\text{S}_8$ (табл. Дод. Г, рис. 3.75, рис. 3.87).

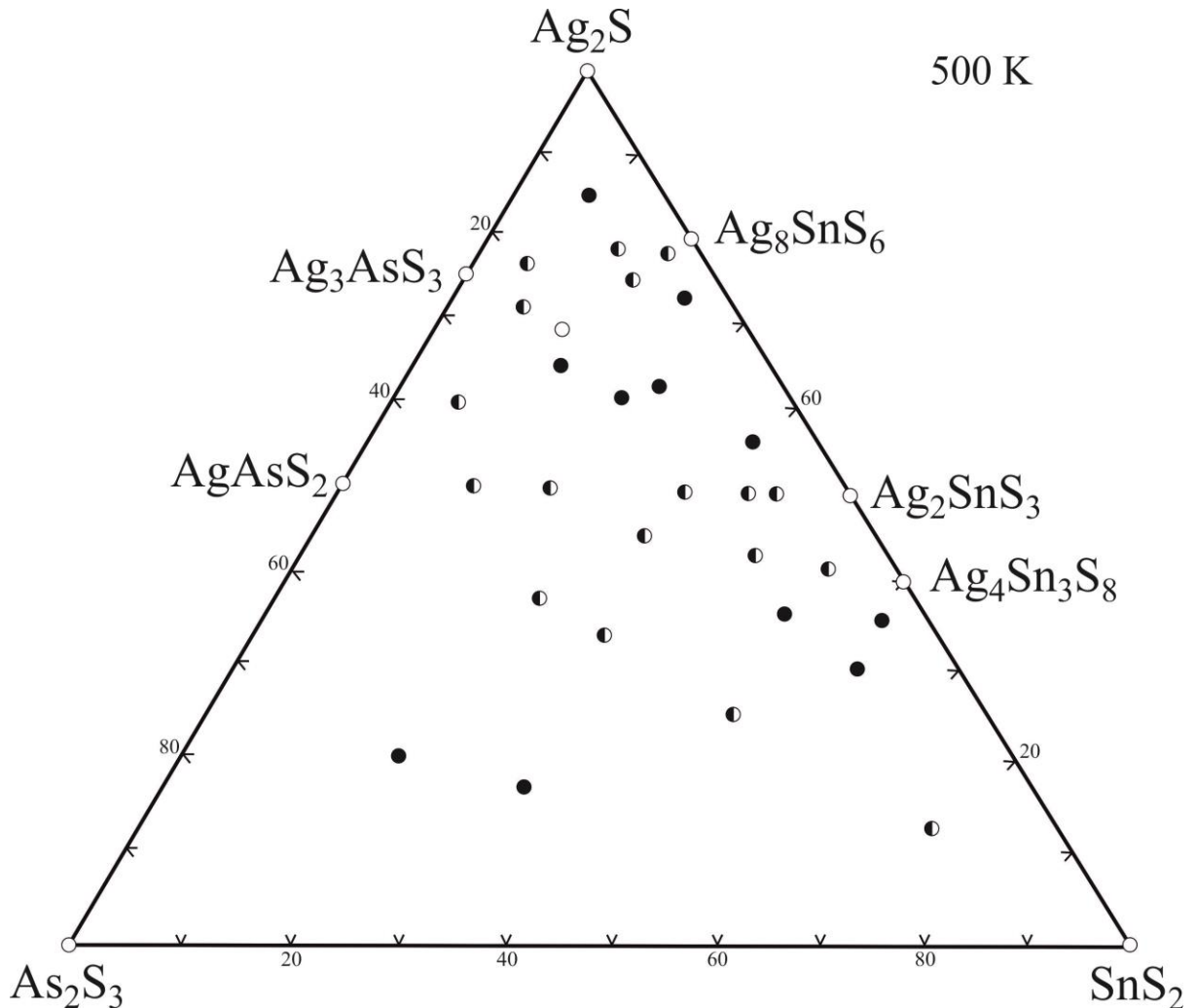


Рис. 3.91. Хімічний та фазовий склад сплавів системи $\text{Ag}_2\text{S} - \text{As}_2\text{S}_3 - \text{SnS}_2$

3.10.1. Ізотермічний переріз системи $\text{Ag}_2\text{S} - \text{As}_2\text{S}_3 - \text{SnS}_2$ при 500 К

При дослідженні фазових рівноваг на перетині двох перерізів $\text{AgAsS}_2 - \text{Ag}_8\text{SnS}_6$ та $\text{Ag}_3\text{AsS}_3 - \text{Ag}_2\text{SnS}_3$ вперше встановлено існування нової тетрарної

сполуки складу $\text{Ag}_{11}\text{As}_3\text{SnS}_{12}$. Морфологію поверхні цього зразка досліджено методом скануючої електронної мікроскопії, результат представлено на рис. 3.92.

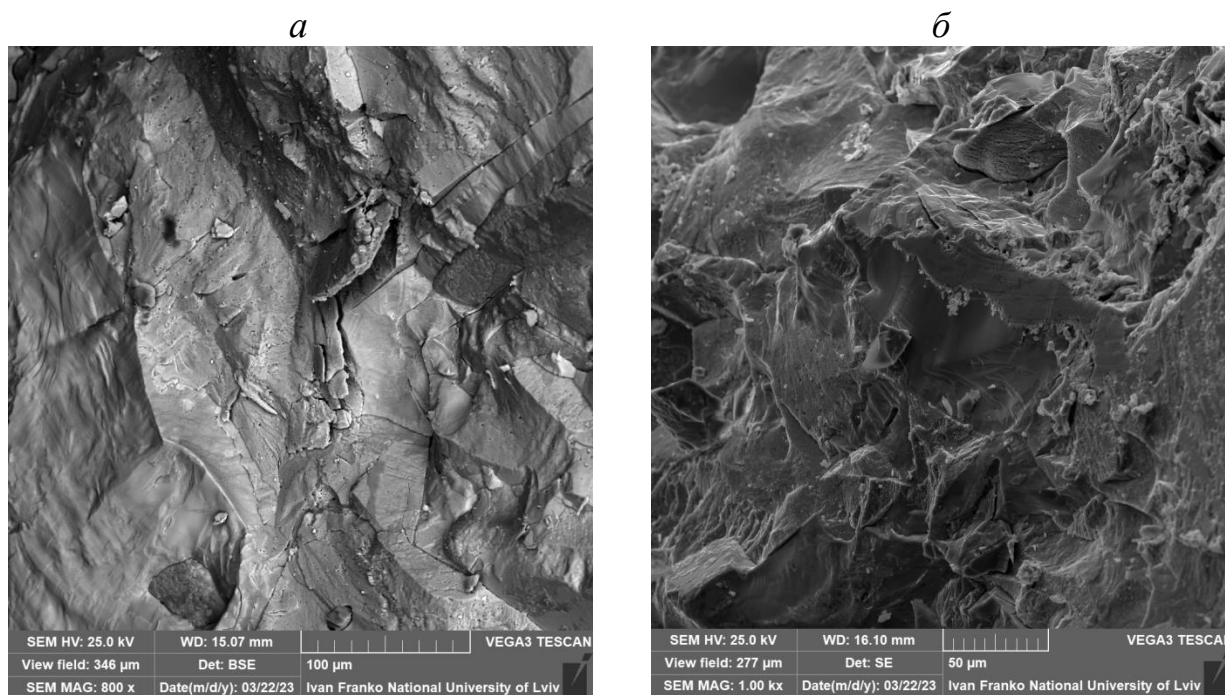


Рис. 3.92. СЕМ-зображення поверхні зразка $\text{Ag}_{11}\text{As}_3\text{SnS}_{12}$ при різному збільшенні: *a* – 800 х, *б* – 1.00 кх

Ізотермічний переріз системи $\text{Ag}_2\text{S} - \text{As}_2\text{S}_3 - \text{SnS}_2$ [233, 239] при 500 К представлено на рис. 3.93. За температури відпалу в квазіпотрійній системі присутні 9 однофазних, 16 двофазних та 8 трифазних полів: $\text{Ag}_2\text{S} - \text{Ag}_3\text{AsS}_3 - \text{Ag}_8\text{SnS}_6$, $\text{Ag}_3\text{AsS}_3 - \text{Ag}_8\text{SnS}_6 - \text{Ag}_{11}\text{As}_3\text{SnS}_{12}$, $\text{AgAsS}_2 - \text{Ag}_3\text{AsS}_3 - \text{Ag}_{11}\text{As}_3\text{SnS}_{12}$, $\text{Ag}_{11}\text{As}_3\text{SnS}_{12} - \text{Ag}_8\text{SnS}_6 - \text{Ag}_2\text{SnS}_3$, $\text{AgAsS}_2 - \text{Ag}_{11}\text{As}_3\text{SnS}_{12} - \text{Ag}_2\text{SnS}_3$, $\text{AgAsS}_2 - \text{Ag}_2\text{SnS}_3 - \text{Ag}_4\text{Sn}_3\text{S}_8$, $\text{AgAsS}_2 - \text{Ag}_4\text{Sn}_3\text{S}_8 - \text{SnS}_2$, $\text{As}_2\text{S}_3 - \text{AgAsS}_2 - \text{SnS}_2$. Розчинність на основі вихідних бінарних та тернарних сполук є незначною.

На рис. 3.94 наведені дифрактограми окремих складів перерізу $\text{Ag}_3\text{AsS}_3 - \text{Ag}_2\text{SnS}_3$, що підтверджують його двофазність.

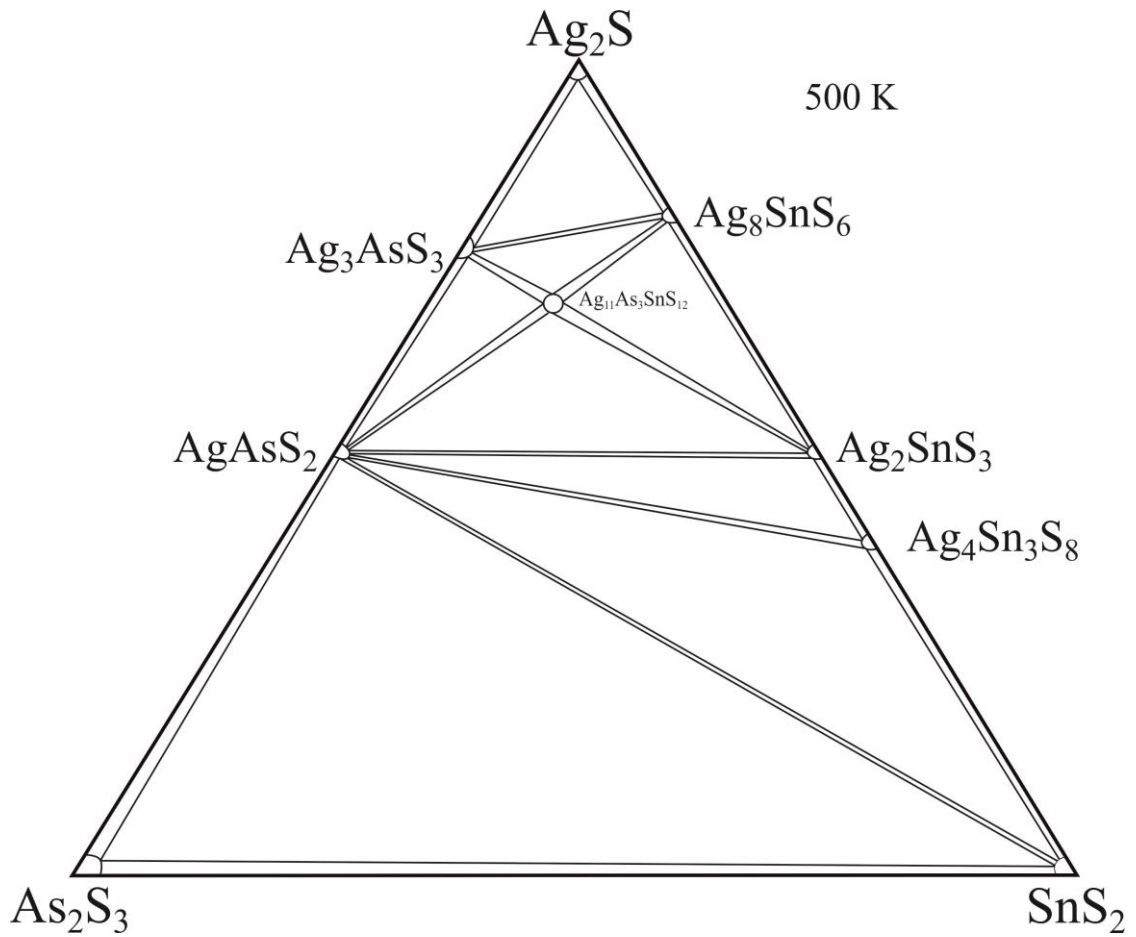


Рис. 3.93. Ізотермічний переріз системи $\text{Ag}_2\text{S} - \text{As}_2\text{S}_3 - \text{SnS}_2$ при 500 К

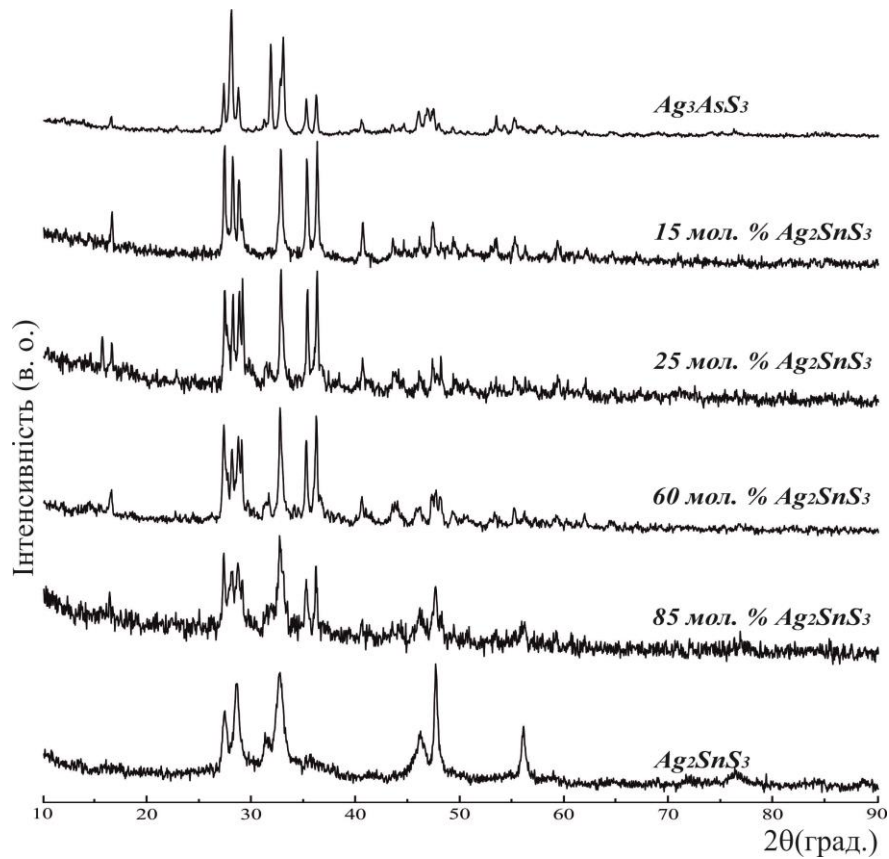


Рис. 3.94. Дифрактограми типових зразків системи $\text{Ag}_3\text{AsS}_3 - \text{Ag}_2\text{SnS}_3$

3.11. Система $\text{Ag}_2\text{S} - \text{Sb}_2\text{S}_3 - \text{GeS}_2$

Фазові рівноваги в квазіпотрійній системі $\text{Ag}_2\text{S} - \text{Sb}_2\text{S}_3 - \text{GeS}_2$ було встановлено на ~45 сплавах, їх хімічний та фазовий склад наведений на рис. 3.95.

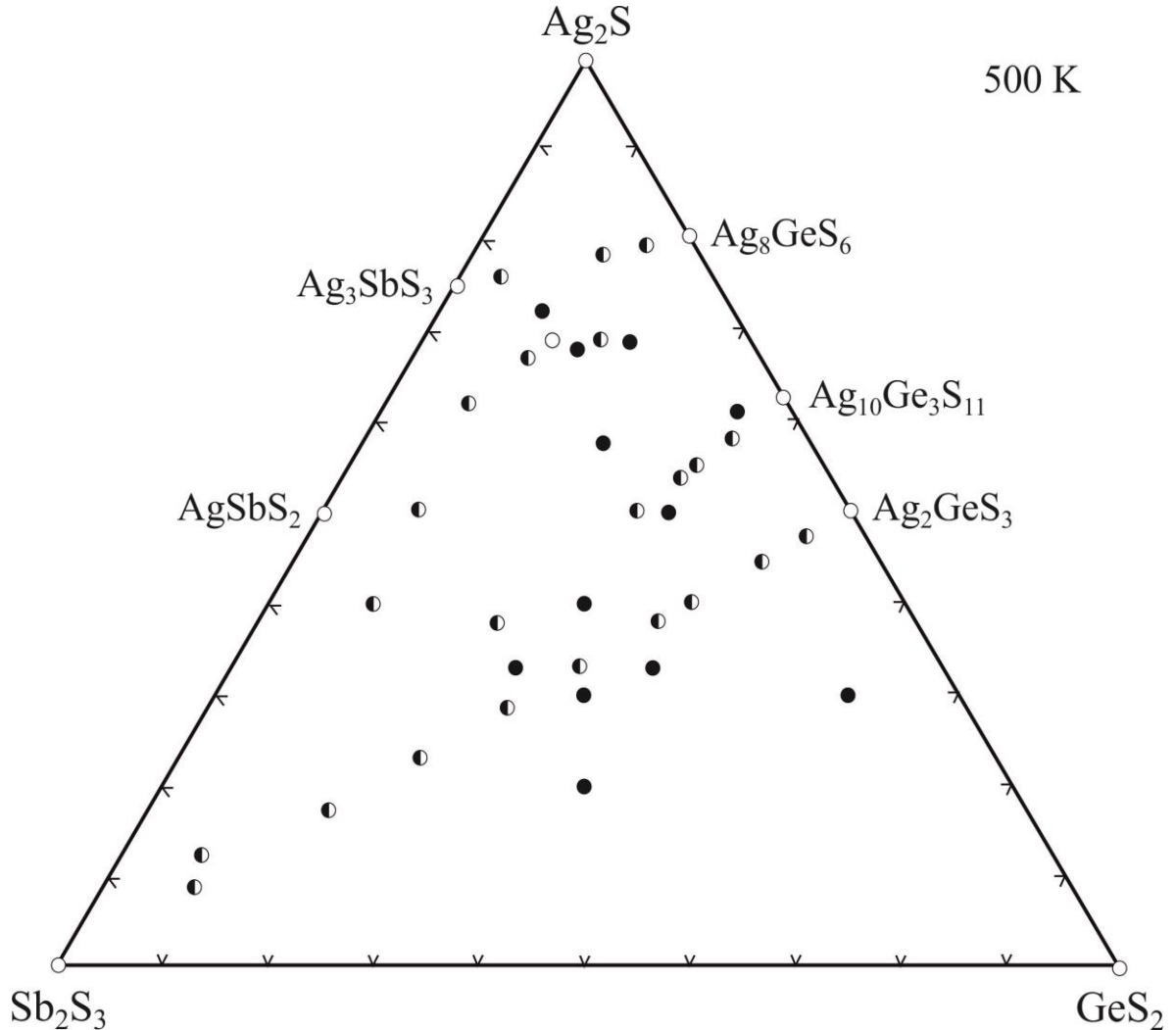


Рис. 3.95. Хімічний та фазовий склад сплавів системи $\text{Ag}_2\text{S} - \text{Sb}_2\text{S}_3 - \text{GeS}_2$

За температури 500 К в системі $\text{Ag}_2\text{S} - \text{Sb}_2\text{S}_3 - \text{GeS}_2$ підтверджено існування тернарних сполук Ag_3SbS_3 , AgSbS_2 , Ag_8GeS_6 , $\text{Ag}_{10}\text{Ge}_3\text{S}_{11}$, Ag_2GeS_3 (табл. Дод. Г, рис. 3.67, рис. 3.96). Згідно з літературними даними [145] у системі $\text{Ag}_2\text{S} - \text{Sb}_2\text{S}_3$ утворюється сполука Ag_5SbS_4 (мінерал – стефаніт). При вивченні фазових рівноваг у підсистемі $\text{Ag}_3\text{SbS}_3 - \text{Ag}_2\text{S} - \text{Ag}_8\text{GeS}_6$ існування сполуки Ag_5SbS_4 за 500 К не підтверджено.

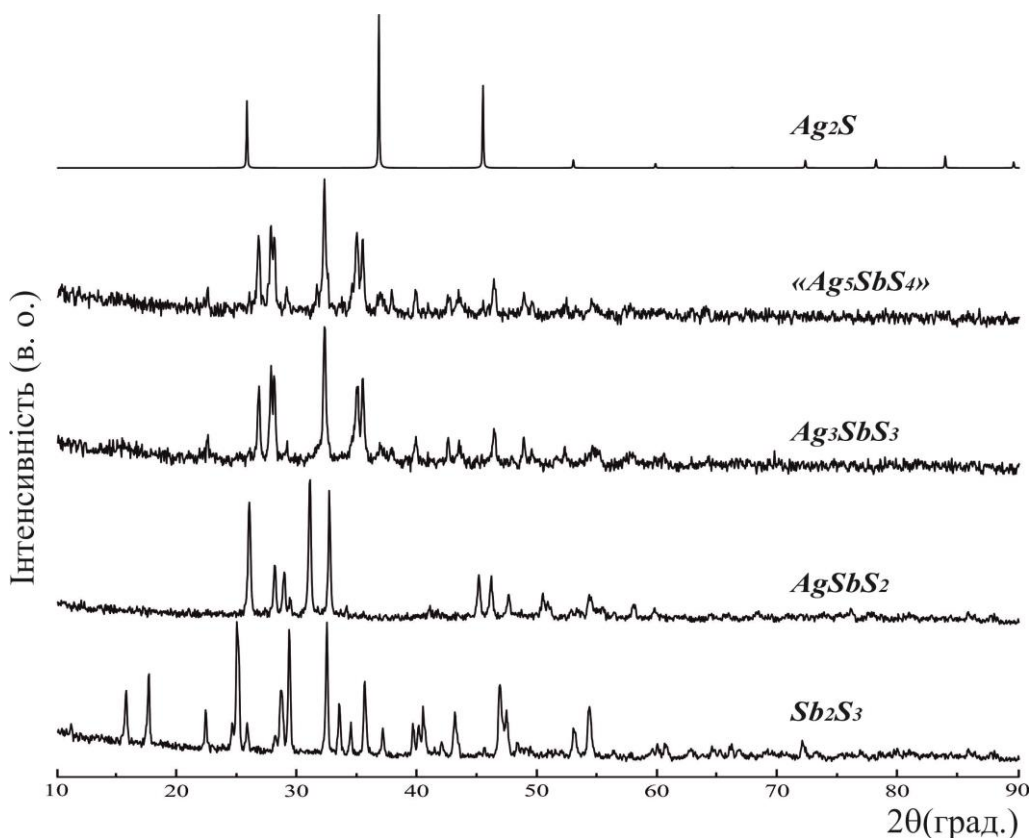


Рис. 3.96. Дифрактограми бінарних та тернарних сполук системи $\text{Ag}_2\text{S} - \text{Sb}_2\text{S}_3$

3.11.1. Переріз $\text{Sb}_2\text{S}_3 - \text{Ag}_2\text{GeS}_3$

Система $\text{Sb}_2\text{S}_3 - \text{Ag}_2\text{GeS}_3$ (рис. 3.97) [233] характеризується проходженням евтектичного нонваріантного процесу (V тип діаграм стану за Розебомом). В системі утворюються граничні тверді розчини на основі Sb_2S_3 (α) та β , β' на основі НТ- та ВТ-модифікацій Ag_2GeS_3 .

Гілки первинних кристалізацій вихідних компонентів перетинаються в евтектичній точці (нонваріантний рівноважний процес $\beta' + \alpha \leftrightarrow L$; координати – 60 мол. % Ag_2GeS_3 , 750 К). Нижче температури евтектичного перетворення (750 К) у твердому стані відбувається евтектоїдний нонваріантний процес на основі поліморфного перетворення Ag_2GeS_3 при 562 К. При температурі евтектичного перетворення граничні тверді розчини на основі ВТ-модифікації халькогеніду срібла досягає 8 мол. % Sb_2S_3 , на основі стибій (III) сульфідів – 16 мол. % Ag_2GeS_3 . З пониженням температури граничні тверді розчини на основі низькотемпературної модифікації Ag_2GeS_3 є незначними, а Sb_2S_3 не перевищує 5 мол. %.

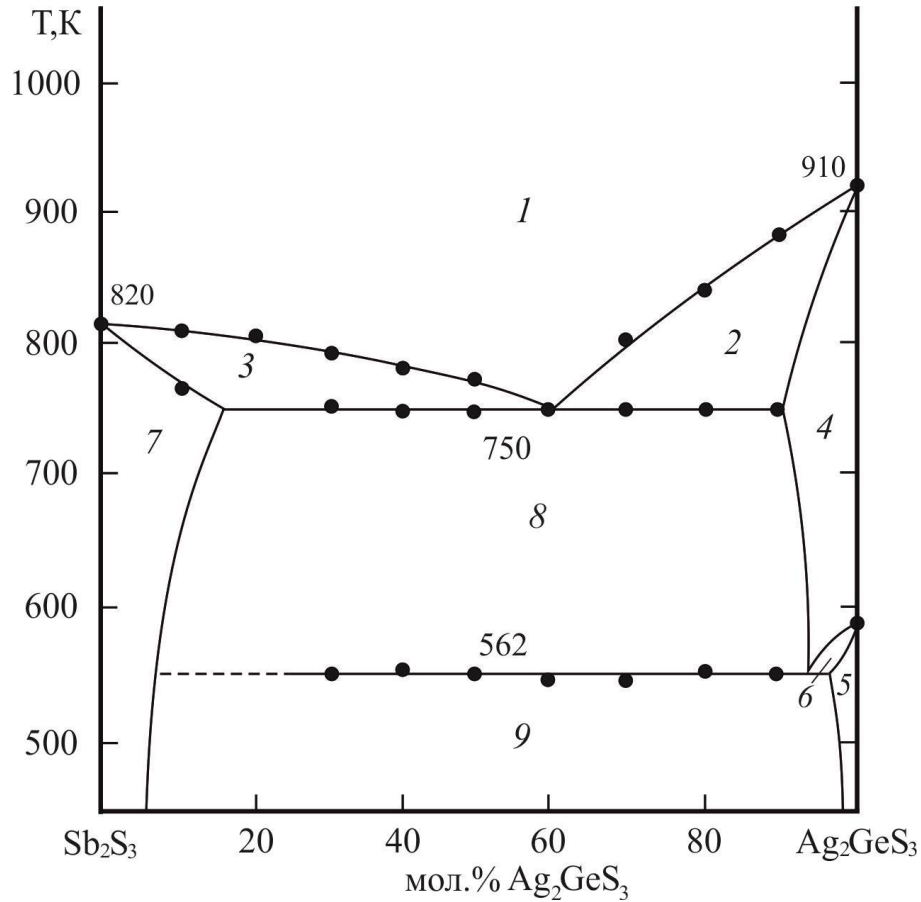


Рис. 3.97. Діаграма стану системи $\text{Sb}_2\text{S}_3 - \text{Ag}_2\text{GeS}_3$

(1 – L; 2 – $L + \beta'$; 3 – $L + \alpha$; 4 – β' ; 5 – β ; 6 – $\beta + \beta'$; 7 – α ; 8 – $\beta' + \alpha$; 9 – $\beta + \alpha$)

В рівновазі за наведених умов синтезу перебувають тверді розчини на основі вихідних сполук Sb_2S_3 (ПГ $Pnma$) та Ag_2GeS_3 (ПГ $Cmc2_1$) орторомбічних сингоній (рис. 3.98). Розчинність на основі стибій (III) сульфідру становить до 5 мол. % Ag_2GeS_3 по перерізу $\text{Sb}_2\text{S}_3 - \text{Ag}_2\text{GeS}_3$. Розчинність на основі аргентумовмісної потрійної сполуки є незначною. На дифрактограмах зразків з вмістом 10-80 мол. % Ag_2GeS_3 наявні відбиття, що відповідають вихідним сполукам Sb_2S_3 та Ag_2GeS_3 .

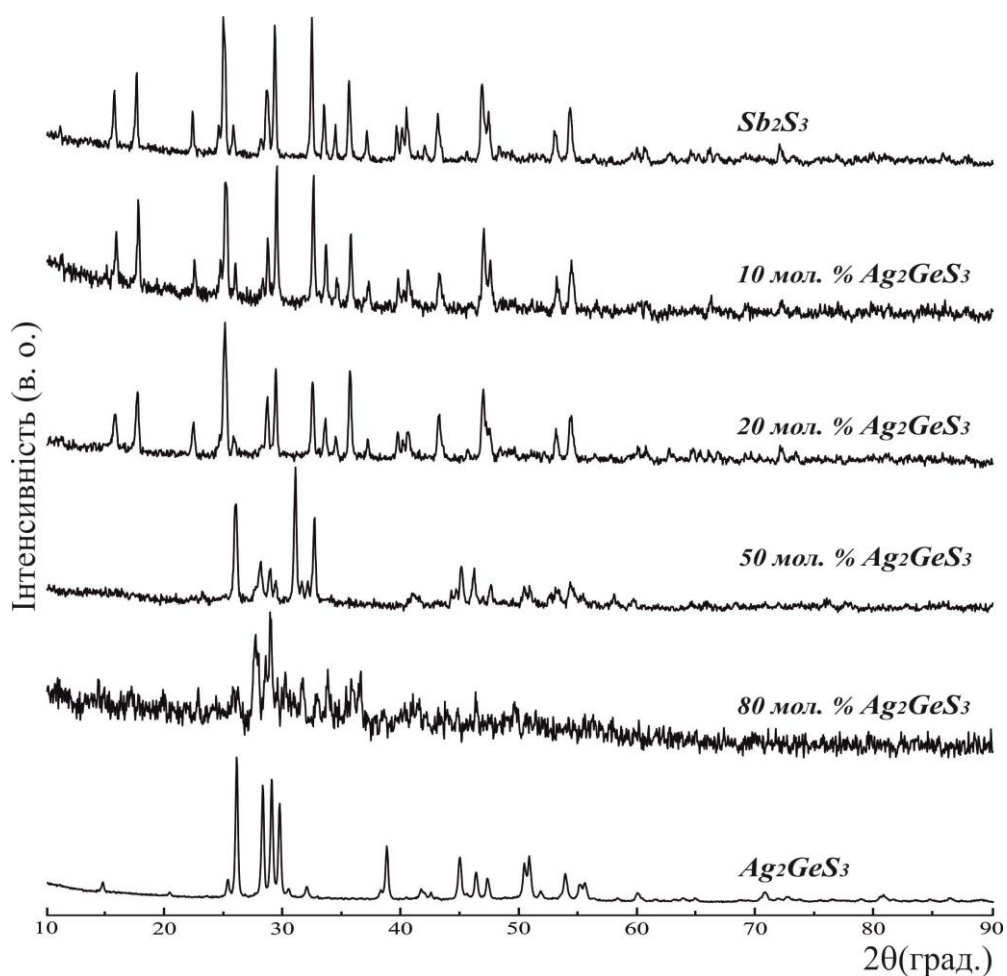


Рис. 3.98. Дифрактограми типових зразків системи $Sb_2S_3 - Ag_2GeS_3$

3.11.2. Ізотермічний переріз системи $Ag_2S - Sb_2S_3 - GeS_2$ при 500 К

Вперше встановлено, що на перетині перерізів $AgSbS_2 - Ag_8GeS_6$ та $Ag_3SbS_3 - Ag_2GeS_3$ при співвідношенні компонентів 3:1 в кожній системі, утворюється тетрарна тіосіль складу $Ag_{11}Sb_3GeS_{12}$. Дифрактограми зразків перерізу $AgSbS_2 - Ag_8GeS_6$, на якому існує тетрарна фаза, представлено на рис. 3.99. Методом скануючої електронної мікроскопії досліджено морфологію поверхні зразка $Ag_{11}Sb_3GeS_{12}$, результат представлено на рис. 3.100.

За результатами рентгенофазового та диференційно-термічного аналізів встановлено фазові рівноваги в системі $Ag_2S - Sb_2S_3 - GeS_2$ при 500 К [233, 239, 241], які представлено ізотермічним перерізом (рис. 3.101).

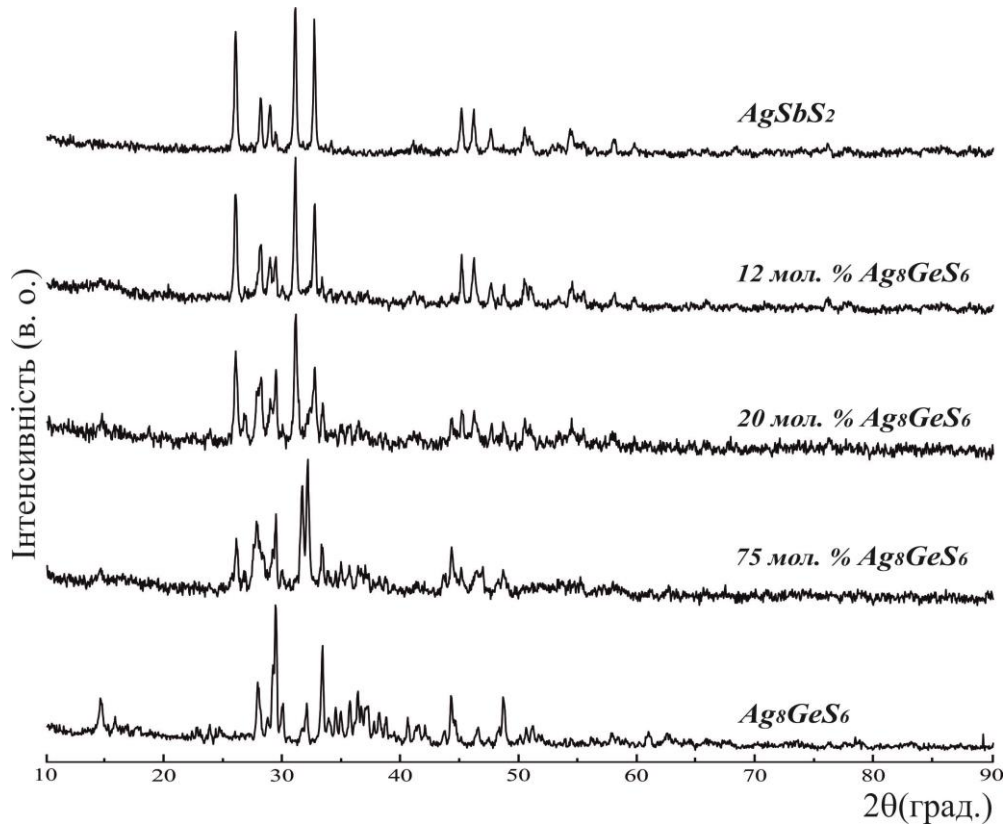


Рис. 3.99. Дифрактограми типових зразків системи $\text{AgSbS}_2 - \text{Ag}_8\text{GeS}_6$

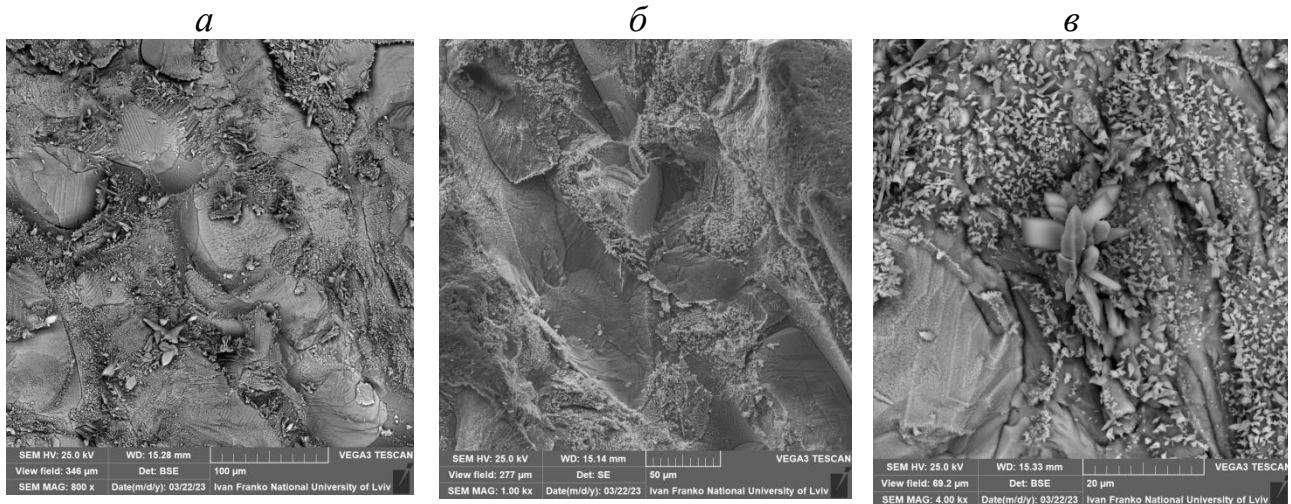


Рис. 3.100. СЕМ-зображення поверхні зразка $\text{Ag}_{11}\text{Sb}_3\text{GeS}_{12}$ при різному збільшенні: *а* – 800 х, *б* – 1.00 кх, *в* – 4.00 кх

Між 9 однофазними полями: Ag_2S , α (твердий розчин на основі Sb_2S_3), GeS_2 , Ag_3SbS_3 , AgSbS_2 , Ag_8GeS_6 , $\text{Ag}_{10}\text{Ge}_3\text{S}_{11}$, β (твердий розчин на основі Ag_2GeS_3), $\text{Ag}_{11}\text{Sb}_3\text{GeS}_{12}$ знаходяться 16 двофазних рівноваг, які поділяють концентраційний трикутник на 8 трифазних областей: $\text{Ag}_3\text{SbS}_3 - \text{Ag}_2\text{S} - \text{Ag}_8\text{GeS}_6$, $\text{Ag}_3\text{SbS}_3 - \text{Ag}_8\text{GeS}_6 -$

$\text{Ag}_{11}\text{Sb}_3\text{GeS}_{12}$, $\text{AgSbS}_2 - \text{Ag}_3\text{SbS}_3 - \text{Ag}_{11}\text{Sb}_3\text{GeS}_{12}$, $\alpha - \text{AgSbS}_2 - \text{Ag}_{11}\text{Sb}_3\text{GeS}_{12}$, $\alpha - \text{Ag}_{11}\text{Sb}_3\text{GeS}_{12} - \text{Ag}_8\text{GeS}_6$, $\alpha - \text{Ag}_8\text{GeS}_6 - \text{Ag}_{10}\text{Ge}_3\text{S}_{11}$, $\alpha - \text{Ag}_{10}\text{Ge}_3\text{S}_{11} - \beta$, $\alpha - \text{Ag}_2\text{GeS}_3 - \text{GeS}_2$.

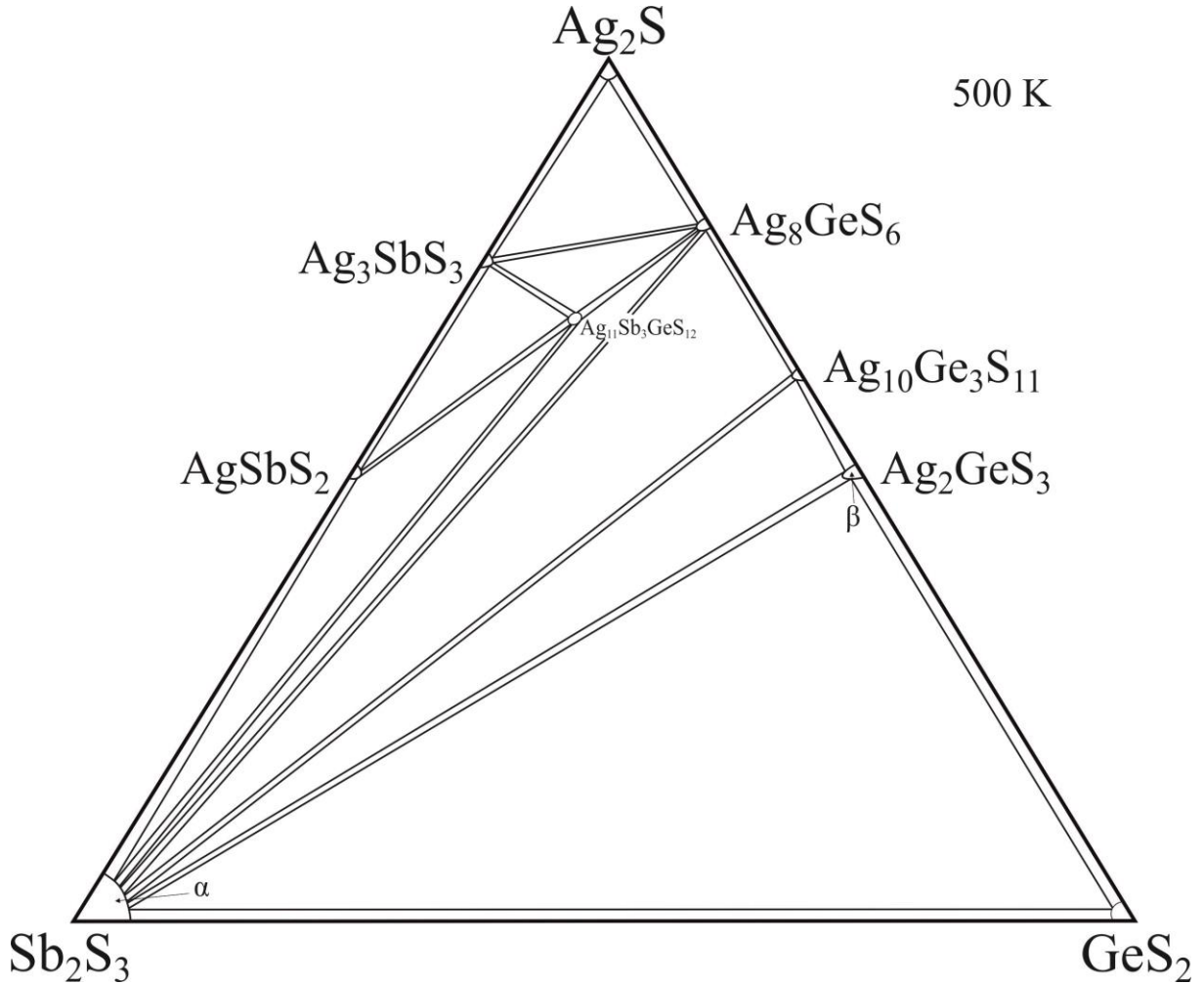


Рис. 3.101. Ізотермічний переріз системи $\text{Ag}_2\text{S} - \text{Sb}_2\text{S}_3 - \text{GeS}_2$ при 500 К

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

Для дослідження фазових рівноваг в квазіпотрійній системі $\text{Ag}_2\text{S} - \text{Sb}_2\text{S}_3 - \text{SnS}_2$ було синтезовано близько 70 сплавів, їх хімічний та фазовий склад наведений на рис. 3.102.

За умов експерименту в системі підтверджено існування тернарних сполук Ag_3SbS_3 , AgSbS_2 , Ag_8SnS_6 , Ag_2SnS_3 , $\text{Ag}_4\text{Sn}_3\text{S}_8$ (табл. Дод. Г, рис. 3.75, рис. 3.96) та Sb_2SnS_5 (кристалографічні характеристики не відомі).

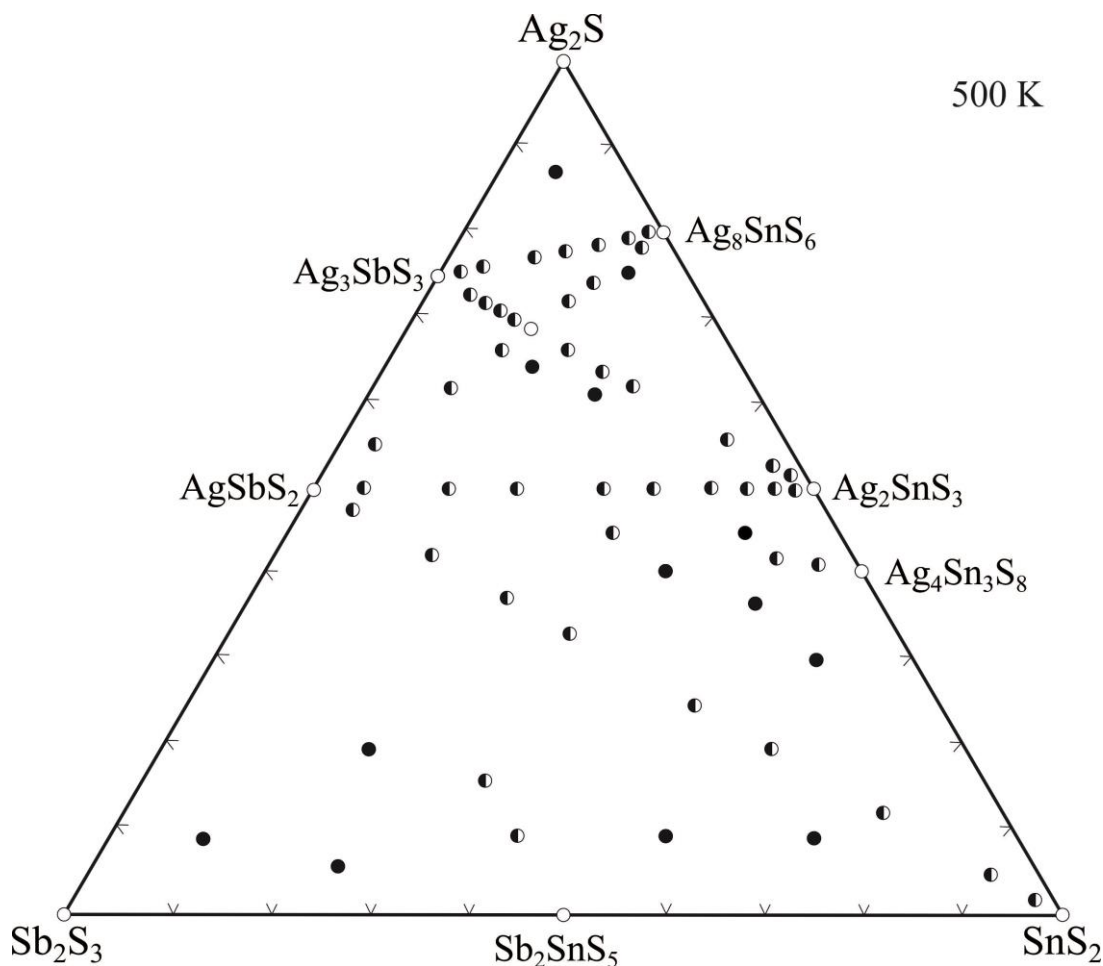


Рис. 3.102. Хімічний та фазовий склад сплавів системи $\text{Ag}_2\text{S} - \text{Sb}_2\text{S}_3 - \text{SnS}_2$

В літературних джерелах наведені відомості про взаємодію у системах $\text{Ag}_2\text{SnS}_3 - \text{Sb}_2\text{S}_3$ [162], $\text{Ag}_2\text{SnS}_3 - \text{AgSbS}_2$ [163]. Автори вказують, що дані перерізи є квазібінарними та мають евтектичний тип взаємодії з наступними координатами евтектичних точок: 60 мол. % Ag_2SnS_3 при 750 К, 30 мол. % Ag_2SnS_3 при 700 К відповідно.

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

Переріз $\text{Ag}_3\text{SbS}_3 - \text{Ag}_8\text{SnS}_6$ [233, 236] квазібінарний, евтектичного типу (рис. 3.103). Солідус системи представлений евтектичним процесом: $L \leftrightarrow \delta(\text{Ag}_3\text{SbS}_3) + \zeta(\text{Ag}_8\text{SnS}_6)$ з координатами евтектичної точки: 10 мол. % Ag_8SnS_6 при 740 К. Розчинність на основі піраргіриту при 500 К складає 5 мол. %, а на основі

аргіродитного сульфїду – близько 15 мол. % і є найбільшою в системі. При евтектичній температурі розчинність складає 8 і 22 мол. % відповідно.

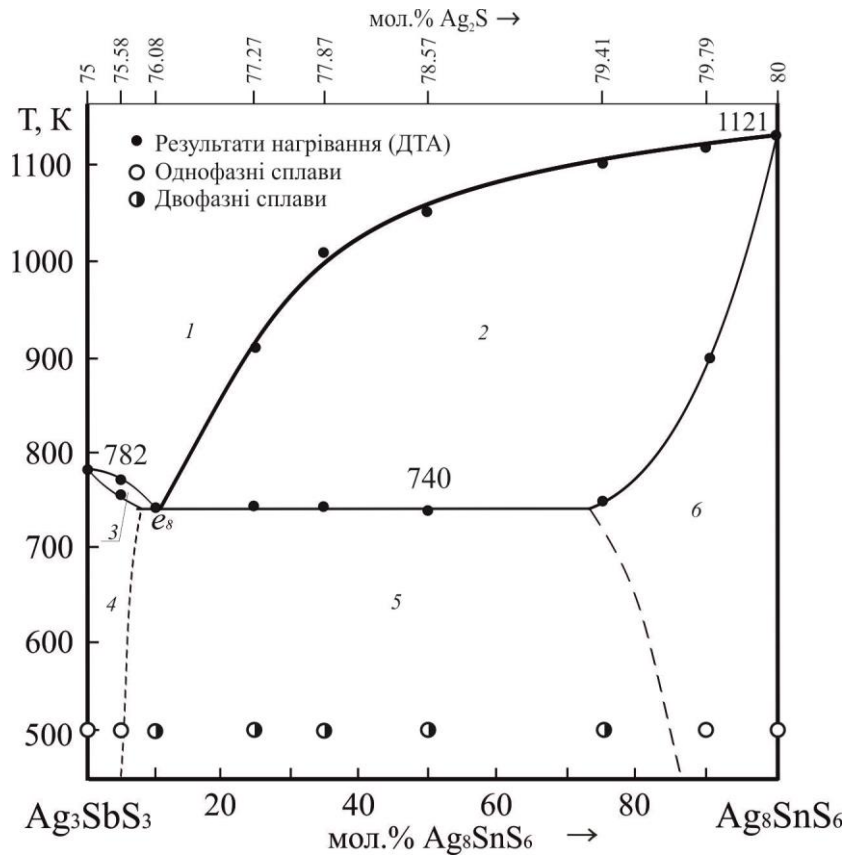


Рис. 3.103. Діаграма стану системи $\text{Ag}_3\text{SbS}_3 - \text{Ag}_8\text{SnS}_6$
(1 – L; 2 – L+ ζ ; 3 – L+ δ ; 4 – δ ; 5 – δ + ζ ; 6 – ζ)

В рівновазі при 500 К перебувають тверді розчини на основі ВТМ обох вихідних сполук Ag_3SbS_3 тригональної (ПГ $R3c$) та Ag_8SnS_6 кубічної (ПГ $F-43m$) сингоній (рис. 3.104), твердофазні переходи яких знаходяться при нижчих температурах. ВТ-модифікації важко зафіксувати, так як незалежно від умов відпалу та гарту ВТМ з часом переходять у НТМ і фіксуються ендо- та екзотермічними ефектами при проведенні ДТА.

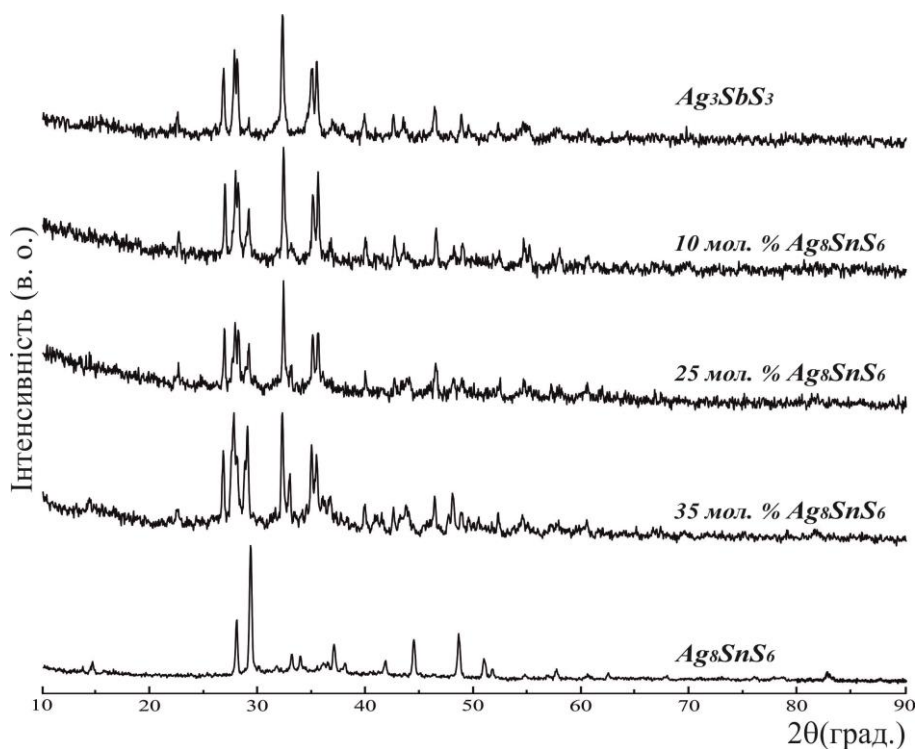


Рис. 3.104. Дифрактограми типових зразків системи $\text{Ag}_3\text{SbS}_3 - \text{Ag}_8\text{SnS}_6$

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

Переріз $\text{AgSbS}_2 - \text{Ag}_8\text{SnS}_6$ квазібінарний [233, 236]. При співвідношенні компонентів 3:1 утворюється тетрарна тіосіль складу $\text{Ag}_{11}\text{Sb}_3\text{SnS}_{12}$, яка плавиться конгруентно, що підтверджують результати мікроструктурного аналізу (рис. 3.105) – зразок є однофазним.



Рис. 3.105.
Мікроструктура зразка складу тетравної сполуки $\text{Ag}_{11}\text{Sb}_3\text{SnS}_{12}$

Тетрарна сполука $\text{Ag}_{11}\text{Sb}_3\text{SnS}_{12}$ утворюється при 920 К та володіє поліморфізмом з переходом при 646 К і є фазою змінного складу, її область гомогенності простягається від 16 до 27 мол. % Ag_8SnS_6 в межах нонваріантних евтектичних процесів і від 20 до 25 мол. % Ag_8SnS_6 при 500 К. Методом ЕДРС визначено якісний та кількісний склад сполуки $\text{Ag}_{11}\text{Sb}_3\text{SnS}_{12}$ (рис. 3.106).

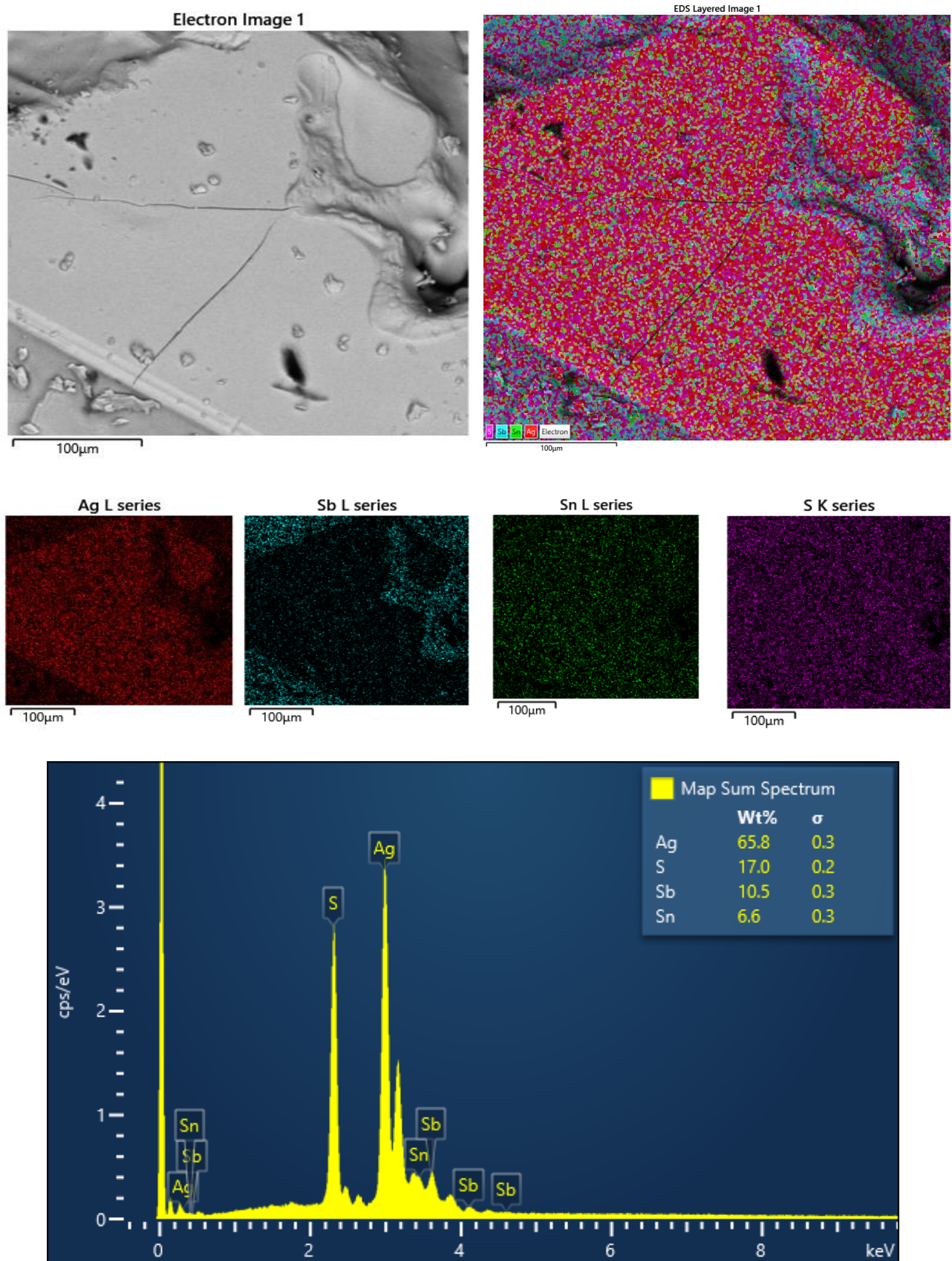


Рис. 3.106. Результат дослідження методом ЕДРС зразка складу $\text{Ag}_{11}\text{Sb}_3\text{SnS}_{12}$

Методом скануючої електронної мікроскопії досліджено морфологію поверхні зразка $\text{Ag}_{11}\text{Sb}_3\text{SnS}_{12}$, результат представлено на рис. 3.107.

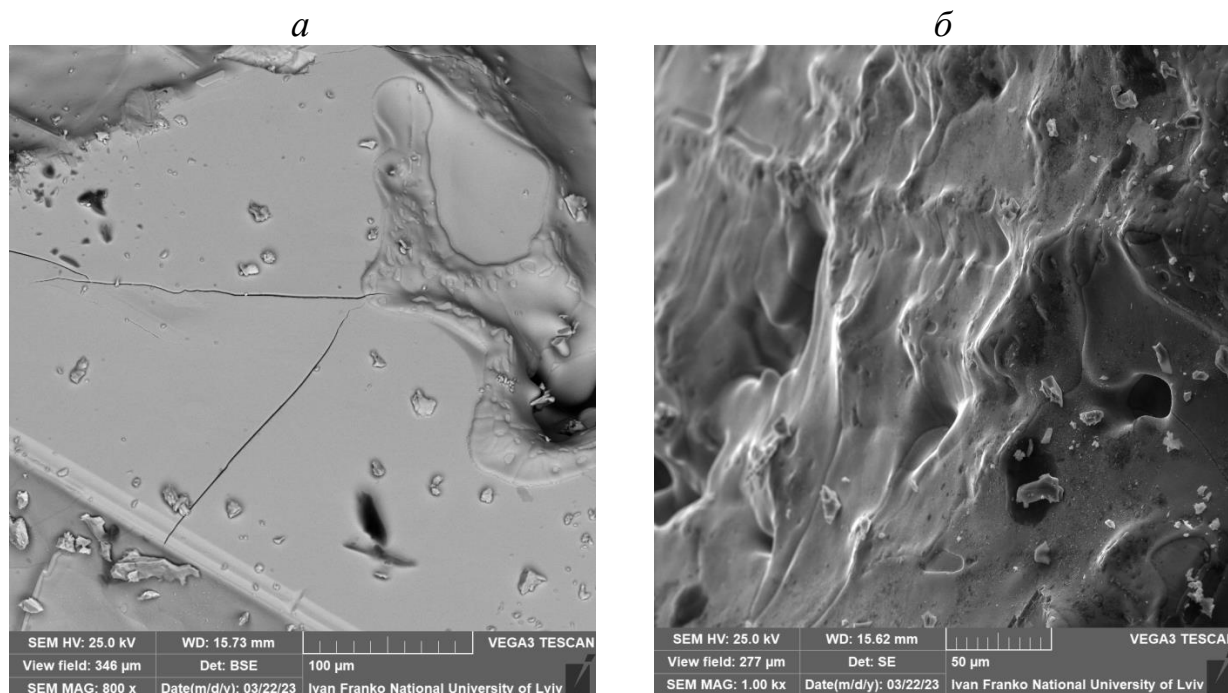


Рис. 3.107. СЕМ-зображення поверхні зразка $\text{Ag}_{11}\text{Sb}_3\text{SnS}_{12}$ при різному збільшенні: *a* – 800 x, *б* – 1.00 kx

Сполука $\text{Ag}_{11}\text{Sb}_3\text{SnS}_{12}$ утворює евтектики з вихідними сульфідами (рис. 3.108). Солідус системи представлений двома евтектичними процесами $L \leftrightarrow \varepsilon' + \sigma'$, $L \leftrightarrow \sigma' + \eta$ (ε' , σ' , η – тверді розчини на основі AgSbS_2 , $\text{Ag}_{11}\text{Sb}_3\text{SnS}_{12}$, Ag_8SnS_6 відповідно) з координатами евтектичних точок: 12 мол. % Ag_8SnS_6 при 747 К та 30 мол. % Ag_8SnS_6 при 742 К та кривими кристалізації відповідних твердих розчинів.

Тверді розчини на основі тернарних сполук ε' та η кристалізуються в ПГ C_c (AgSbS_2) та ПГ $F-43m$ (Ag_8SnS_6) (рис. 3.109), структура тетраарної фази не встановлена. На основі AgSbS_2 область гомогенності незначна, розчинність на основі Ag_8SnS_6 складає більше 15 мол. %.

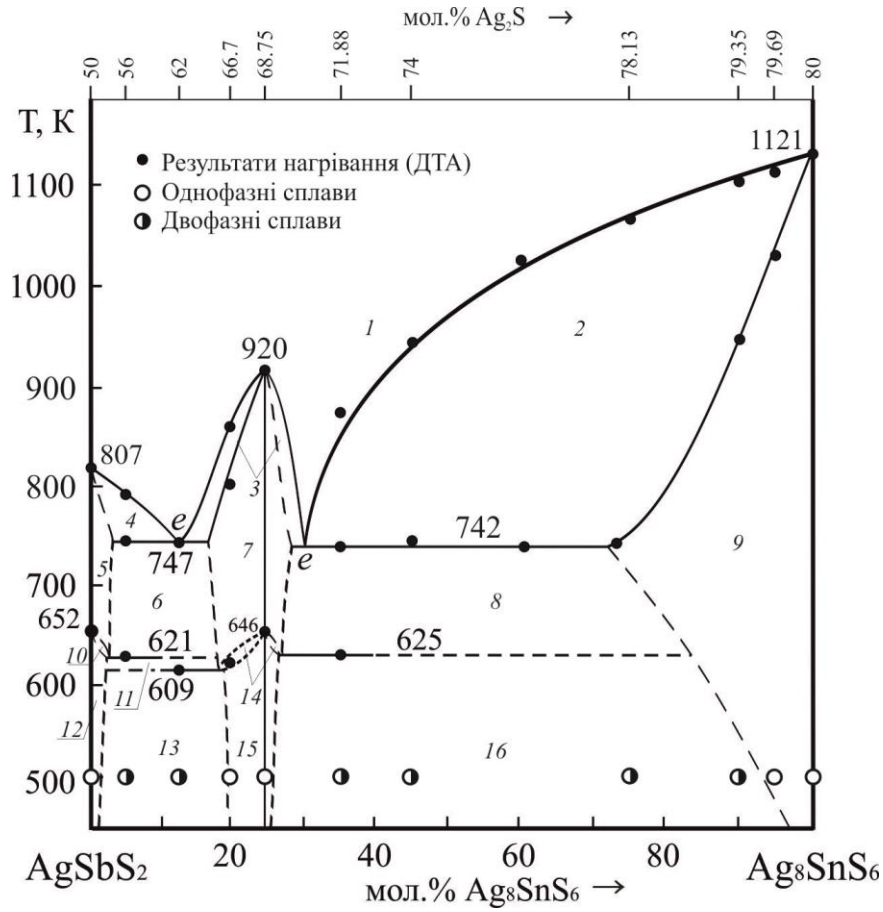


Рис. 3.108. Діаграма стану системи $\text{AgSbS}_2 - \text{Ag}_8\text{SnS}_6$
 (1 – L; 2 – L+ ζ ; 3 – L+ σ' ; 4 – L+ ϵ' ; 5 – ϵ' ; 6 – $\epsilon'+\sigma'$; 7 – σ' ; 8 – $\sigma'+\zeta$; 9 – ζ ;
 10 – $\epsilon'+\epsilon$; 11 – $\epsilon+\sigma'$; 12 – ϵ ; 13 – $\epsilon+\sigma$; 14 – $\sigma'+\sigma$; 15 – σ ; 16 – $\sigma+\zeta$)

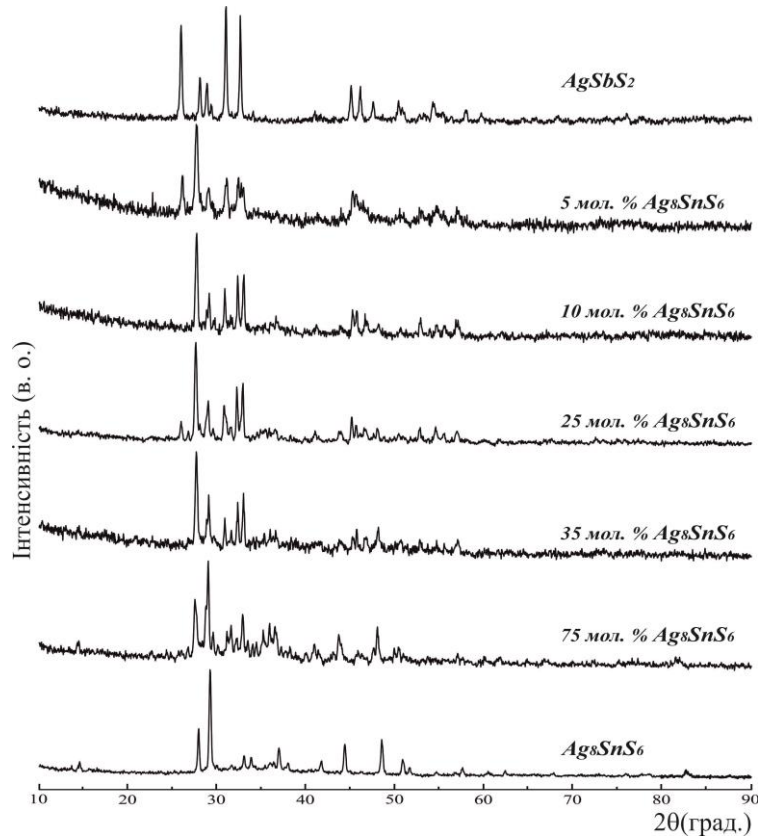


Рис. 3.109. Дифрактограми типових зразків системи $\text{AgSbS}_2 - \text{Ag}_8\text{SnS}_6$

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

Оскільки сполука $\text{Ag}_{11}\text{Sb}_3\text{SnS}_{12}$ плавиться конгруентно, то вона приймає участь в триангуляції квазіпотрійної системи $\text{Ag}_2\text{S} - \text{Sb}_2\text{S}_3 - \text{SnS}_2$ в частині $\text{AgSbS}_2 - \text{Ag}_3\text{SbS}_3 - \text{Ag}_4\text{Sn}_3\text{S}_8 - \text{Ag}_2\text{SnS}_3$. Тому переріз $\text{Ag}_3\text{SbS}_3 - \text{Ag}_2\text{SnS}_3$ є квазібінарною системою і перетинає при складі тетравної фази вищеописаний переріз (рис. 3.110) [233, 236]. На ньому тетравна сполука $\text{Ag}_{11}\text{Sb}_3\text{SnS}_{12}$ також утворюється при співвідношенні компонентів 3:1. При 7 мол. % Ag_2SnS_3 і 757 К та 43 мол. % Ag_2SnS_3 і 745 К в системі проходять евтектичні процеси $L \leftrightarrow \delta(\text{Ag}_3\text{SbS}_3) + \sigma'(\text{Ag}_{11}\text{Sb}_3\text{SnS}_{12})$, $L \leftrightarrow \sigma'(\text{Ag}_{11}\text{Sb}_3\text{SnS}_{12}) + \eta(\text{Ag}_2\text{SnS}_3)$. Область розчинності на основі Ag_3SbS_3 та по обидва боки від $\text{Ag}_{11}\text{Sb}_3\text{SnS}_{12}$ складає не більше 2-3 мол. %, а на основі Ag_2SnS_3 є більшою за 10 мол. % при 500 К, при евтектичній температурі сягає близько 30 мол. % (рис. 3.110).

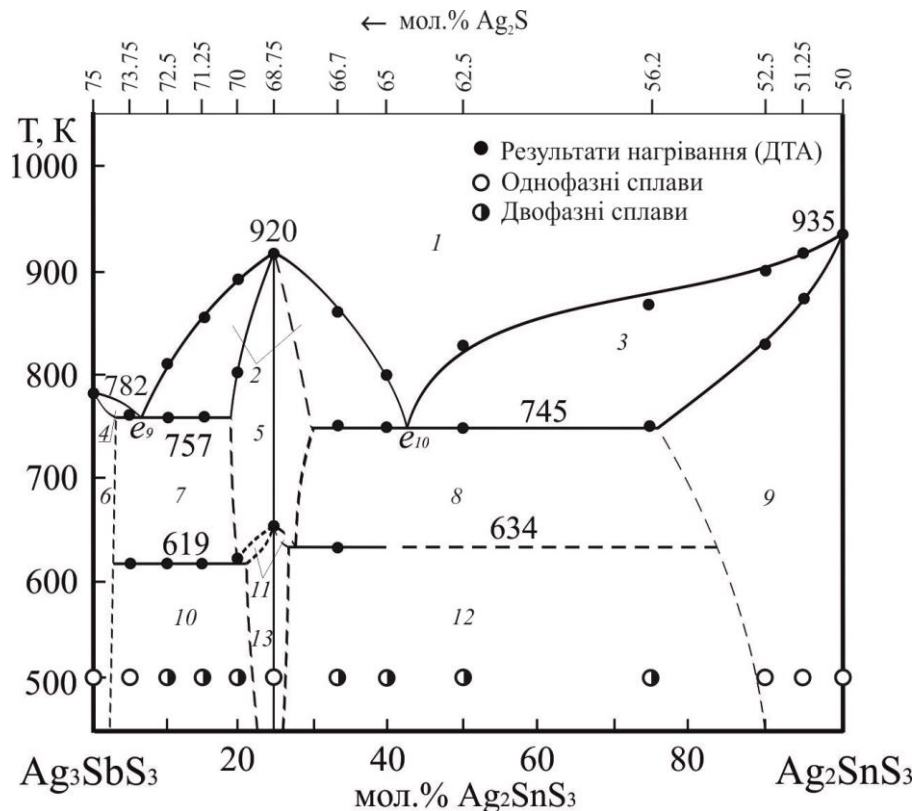


Рис. 3.110. Діаграма стану системи $\text{Ag}_3\text{SbS}_3 - \text{Ag}_2\text{SnS}_3$

(1 – L; 2 – $L + \sigma'$; 3 – $L + \eta$; 4 – $L + \delta$; 5 – σ' ; 6 – δ ; 7 – $\delta + \sigma'$; 8 – $\sigma' + \eta$; 9 – η ;
10 – $\delta + \sigma$; 11 – $\sigma' + \sigma$; 12 – $\sigma + \eta$; 13 – σ)

Підсолідусна частина характеризується проходженням двох евтектоїдних нонваріантних процесів, що пов'язані з поліморфним перетворенням тетравної фази (σ -твердого розчину на основі $\text{Ag}_{11}\text{Sb}_3\text{SnS}_{12}$): $\sigma'(\text{Ag}_{11}\text{Sb}_3\text{SnS}_{12}) \rightarrow \sigma(\text{Ag}_{11}\text{Sb}_3\text{SnS}_{12}) + \delta(\text{Ag}_3\text{SbS}_3)$ при 619 К та $\sigma'(\text{Ag}_{11}\text{Sb}_3\text{SnS}_{12}) \rightarrow \sigma(\text{Ag}_{11}\text{Sb}_3\text{SnS}_{12}) + \eta(\text{Ag}_2\text{SnS}_3)$ при 634 К відповідно. δ - та η -тверді розчини на основі вихідних сполук кристалізуються в тригональній (ПГ $R3c$) та кубічній (ПГ $F-43m$) структурах відповідно (рис. 3.111).

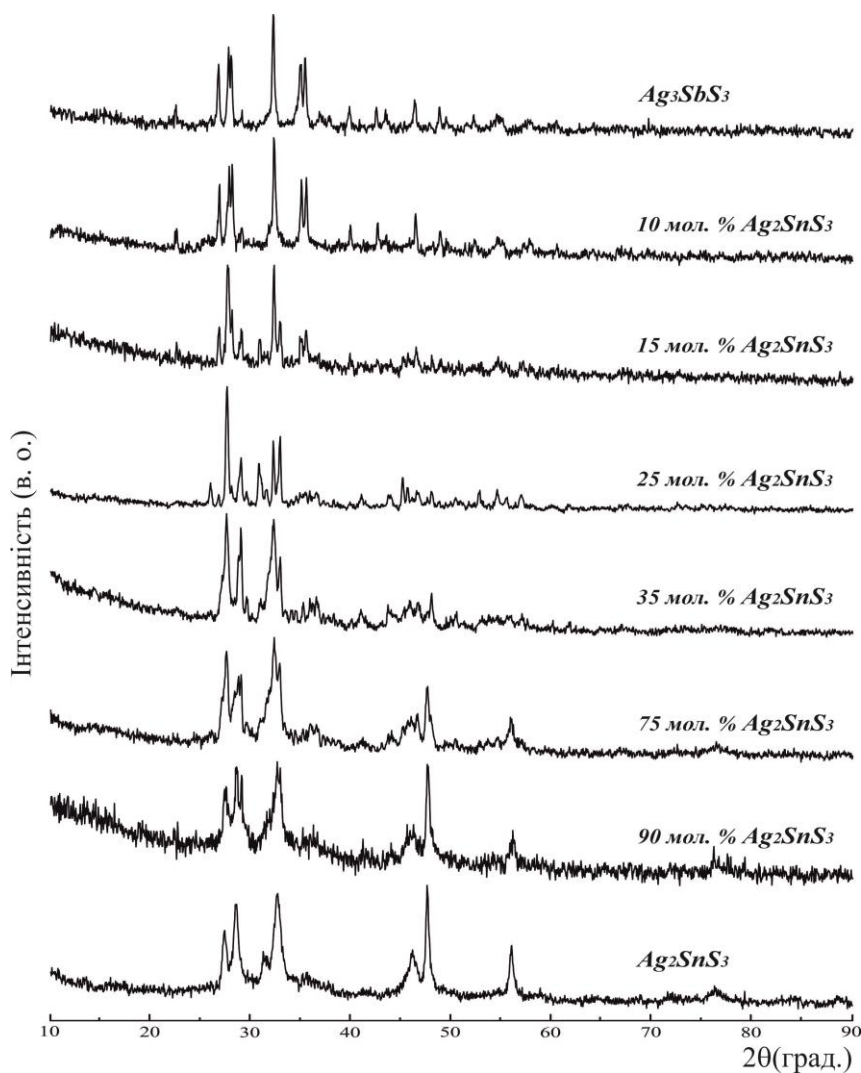


Рис. 3.111. Дифрактограми типових зразків системи $\text{Ag}_3\text{SbS}_3 - \text{Ag}_2\text{SnS}_3$

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

На відміну від попередніх перерізів $\text{AgSbS}_2 - \text{Ag}_4\text{Sn}_3\text{S}_8$ є неквазібінарним перерізом через перитектичне утворення $\text{Ag}_4\text{Sn}_3\text{S}_8$ з первинною кристалізацією при

цьому складі SnS_2 [233, 236]. Однак, діаграма стану є частково квазібінарною в усьому концентраційному інтервалі нижче температури 737 К (підсолідусна частина). На основі AgSbS_2 існують граничні тверді розчини НТ (ϵ) та ВТ * (ϵ') модифікацій (рис. 3.112).

Ліквідус системи утворюють криві первинної кристалізації ϵ' - (на основі ВТМ AgSbS_2) та γ - (на основі SnS_2) твердих розчинів, які перетинаються в перевальній точці з координатами 25 мол. % $\text{Ag}_4\text{Sn}_3\text{S}_8$ та 769 К. В інтервалі концентрацій 0-67 мол. % AgSbS_2 спостерігається зменшення температури перитектичного перетворення $L+\gamma(\text{SnS}_2)\leftrightarrow\text{Ag}_4\text{Sn}_3\text{S}_8$ з обмежуючої сторони $\text{Ag}_2\text{S}-\text{Sb}_2\text{S}_3$ із 955 К до 737 К. Цей бінарний нонваріантний перитектичний процес переходить в потрійний: $L+\gamma(\text{SnS}_2)\leftrightarrow\epsilon'(\text{AgSbS}_2)+\text{Ag}_4\text{Sn}_3\text{S}_8$ з повним вичерпуванням розплаву L і кристалів γ -твердих розчинів на основі SnS_2 .

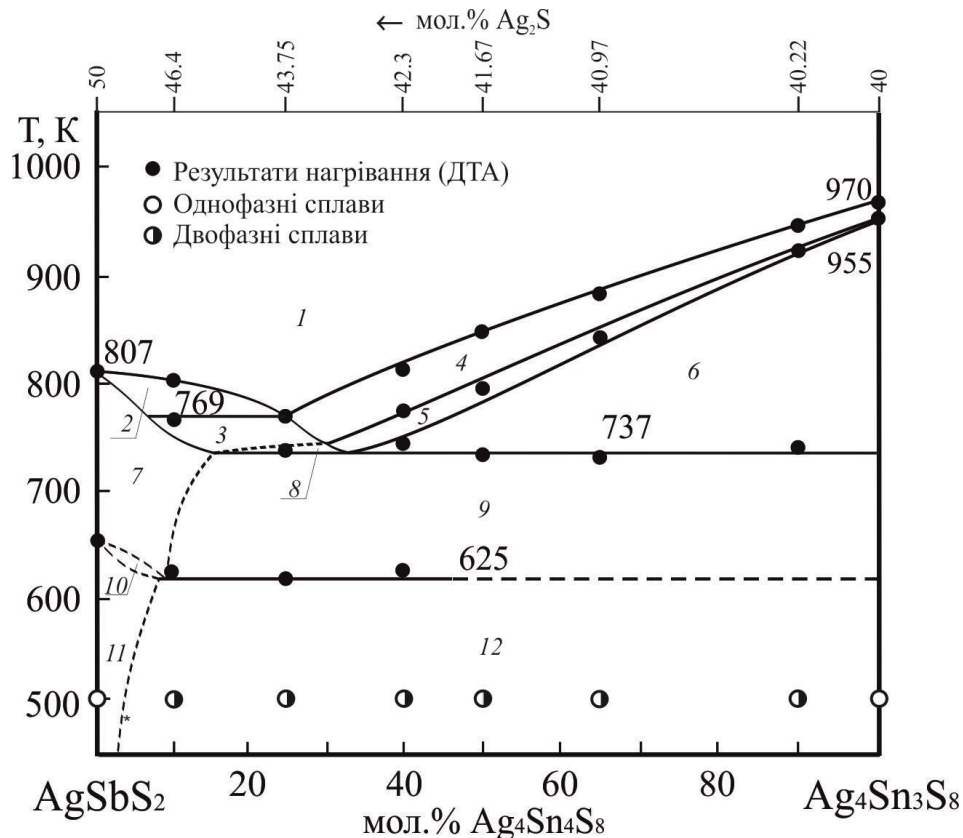


Рис. 3.112. Діаграма стану системи $\text{AgSbS}_2 - \text{Ag}_4\text{Sn}_3\text{S}_8$

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

Підсолідусна частина характеризується проходженням евтектоїдного нонваріантного процесу на основі поліморфного перетворення AgSbS_2 : $\varepsilon'(\text{AgSbS}_2) \leftrightarrow \varepsilon(\text{AgSbS}_2) + \gamma(\text{SnS}_2)$ при 625 К. Область гомогенності на основі AgSbS_2 при температурі гомогенізуючого відпалу (500 К) не перевищує 5 мол. %, а на основі $\text{Ag}_4\text{Sn}_3\text{S}_8$ відсутня. ε -твердий розчин та $\text{Ag}_4\text{Sn}_3\text{S}_8$ кристалізуються в моноклінній (ПГ Cc) та кубічній (ПГ $P4_132$) структурах відповідно (рис. 3.113).

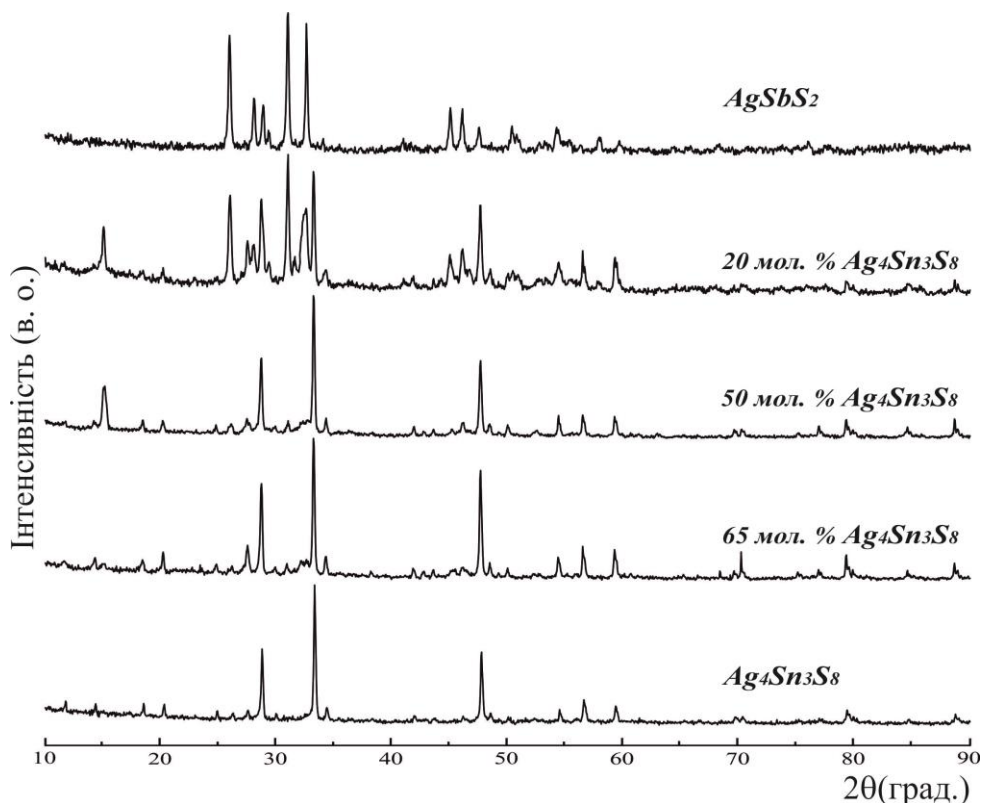


Рис. 3.113. Дифрактограми типових зразків системи $\text{AgSbS}_2 - \text{Ag}_4\text{Sn}_3\text{S}_8$

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

Переріз $\text{AgSbS}_2 - \text{Sb}_2\text{SnS}_5$ [233, 236] не може бути рівноважною системою у надсолідусній області, оскільки станумовмісний сульфід, згідно з літературними відомостями [158] утворюється за перитектичною реакцією $L + \text{SnS}_2 \leftrightarrow \text{Sb}_2\text{SnS}_5$ (рис. 3.114). Тому ліквідус складається з кривих первинної кристалізації AgSbS_2 та SnS_2 , які перетинаються при 755 К на 40 мол. % Sb_2SnS_5 . Характер взаємодії аналогічний перерізу $\text{AgSbS}_2 - \text{Ag}_4\text{Sn}_3\text{S}_8$. Бінарний перитектичний процес від 765 К переходить у потрійний: $L_{U2} + \gamma(\text{SnS}_2) \leftrightarrow \varepsilon'(\text{AgSbS}_2) + \text{Sb}_2\text{SnS}_5$, при 730 К. Ізотерма при

620 К відповідає процесу твердофазного евтектоїдного розкладу сполуки AgSbS_2 :
 $\varepsilon'(\text{AgSbS}_2) \rightarrow \varepsilon(\text{AgSbS}_2) + \text{Sb}_2\text{SnS}_5$.

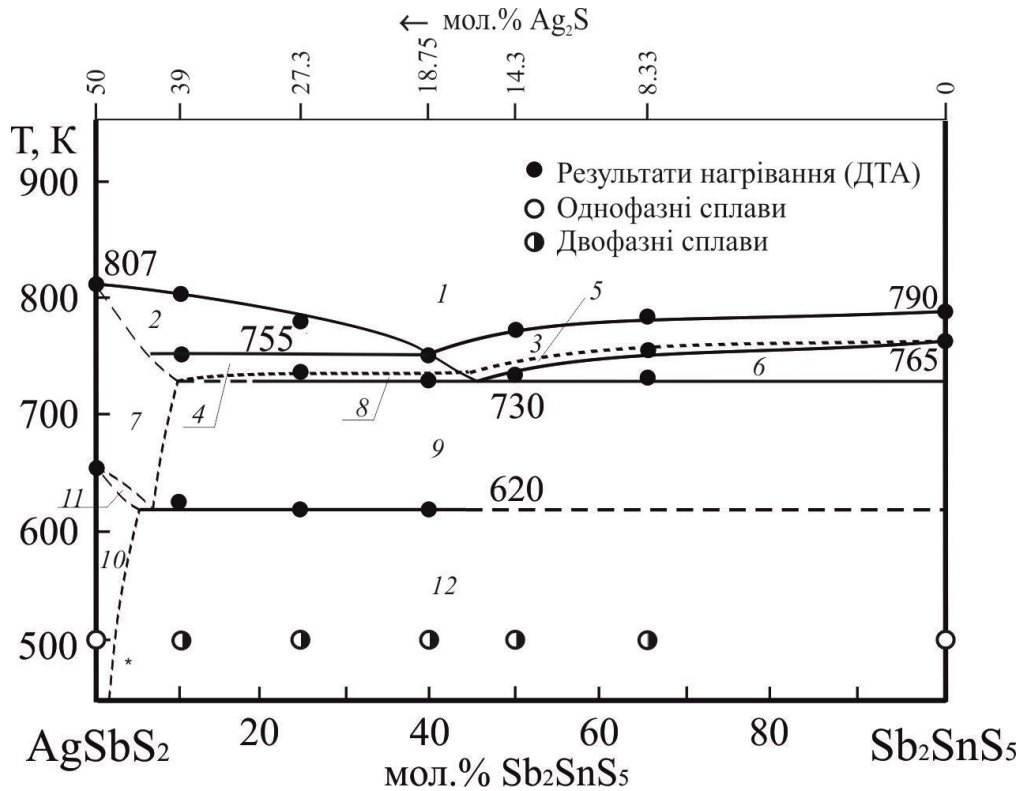


Рис. 3.114. Діаграма стану системи $\text{AgSbS}_2 - \text{Sb}_2\text{SnS}_5$

(1 – L; 2 – L+ ε' ; 3 – L+ γ ; 4 – L+ $\varepsilon'+\gamma$; 5 – L+ γ + Sb_2SnS_5 ; 6 – L+ Sb_2SnS_5 ;
 7 – ε' ; 8 – L+ $\varepsilon'+\text{Sb}_2\text{SnS}_5$; 9 – $\varepsilon'+\text{Sb}_2\text{SnS}_5$; 10 – ε ; 11 – $\varepsilon'+\varepsilon$; 12 – $\varepsilon+\text{Sb}_2\text{SnS}_5$)

Розчинність на основі компонентів при 500 К цього перерізу незначна, про що свідчить практична відсутність зміщення піків на дифрактограмах сплавів (рис. 3.115). Рентгенофазовий та мікроструктурний аналізи вказують на відсутність інших фаз, крім вихідних компонентів. Це свідчить про те, що в зразках перерізу зникає рідина (L) і ВТМ- AgSbS_2 , тому нижче 730 К вони є двофазними, що було підтверджено результатами РФА та МСА.

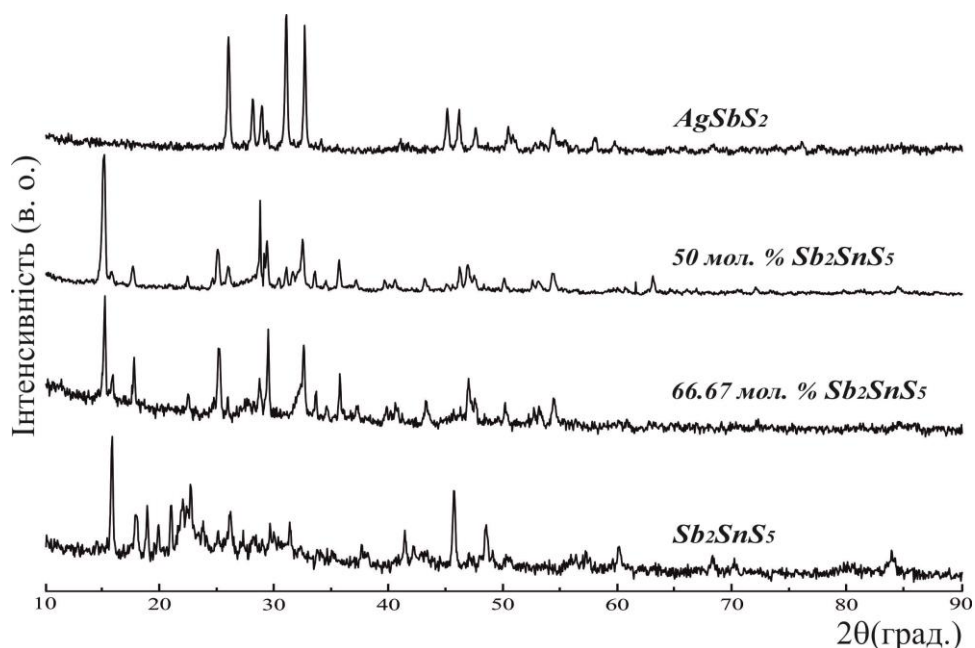


Рис. 3.115. Дифрактограми типових зразків системи $\text{AgSbS}_2 - \text{Sb}_2\text{SnS}_5$

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

Переріз $\text{AgSbS}_2 - \text{Ag}_2\text{SnS}_3$ як і попередні є квазібінарним і відноситься до евтектичного типу (рис. 3.116) [233, 236]. Солідус представлений кривими, що відповідають граничним твердим розчинам на основі компонентів перерізу вище 750 К, та евтектичною лінією процесу $L \leftrightarrow \varepsilon'(\text{AgSbS}_2) + \eta(\text{Ag}_2\text{SnS}_3)$ з координатами евтектичної точки – 30 мол. % Ag_2SnS_3 при 750 К.

Області розчинності на основі AgSbS_2 та Ag_2SnS_3 при температурі відпалу знаходяться в межах 5 мол. % (обидві структури кристалізуються в моноклінних сингоніях з ПГ Cc), а при евтектичній температурі є значно більшими до 15 та 11 мол. % відповідного компонента (рис. 3.117). Із збільшенням вмісту Ag_2SnS_3 температура твердофазного переходу $\text{ВТМ} \leftrightarrow \text{НТМ}$ знижується до 627 К, тобто проходить процес твердофазного евтектоїдного розкладу сполуки AgSbS_2 : $\varepsilon'(\text{AgSbS}_2) \rightarrow \varepsilon(\text{AgSbS}_2) + \eta$.

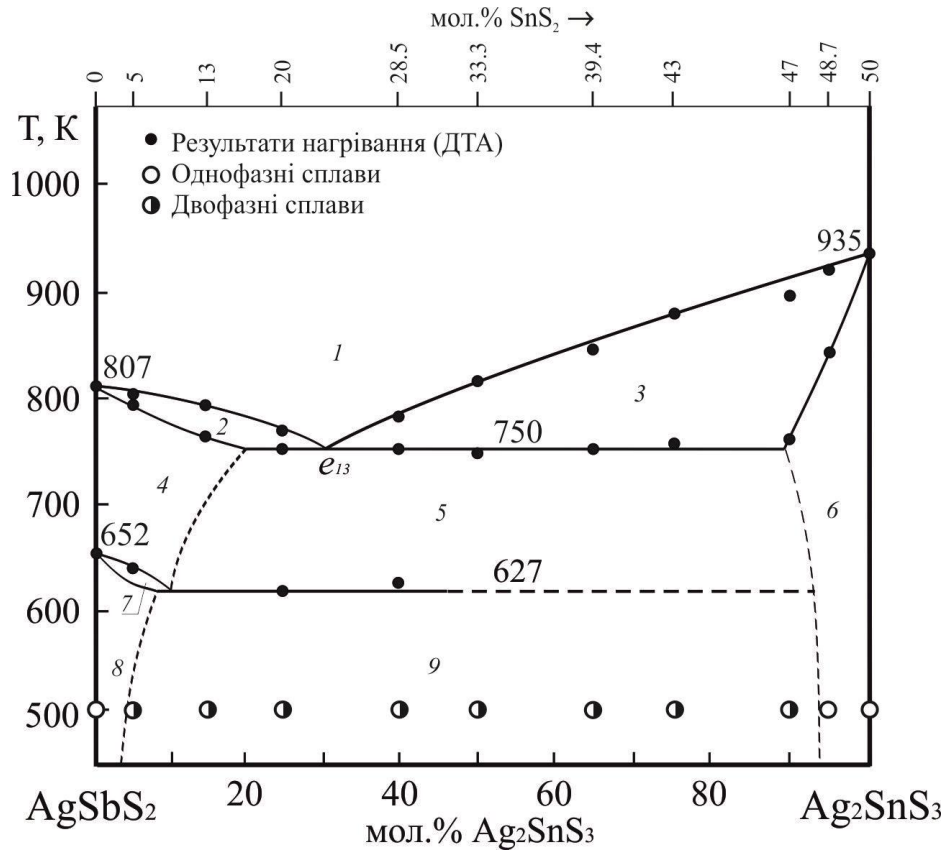


Рис. 3.116. Діаграма стану системи $\text{AgSbS}_2 - \text{Ag}_2\text{SnS}_3$

(1 – L; 2 – $L+\epsilon'$; 3 – $L+\eta$; 4 – ϵ' ; 5 – $\epsilon'+\eta$; 6 – η ; 7 – $\epsilon'+\epsilon$; 8 – ϵ ; 9 – $\epsilon+\eta$)

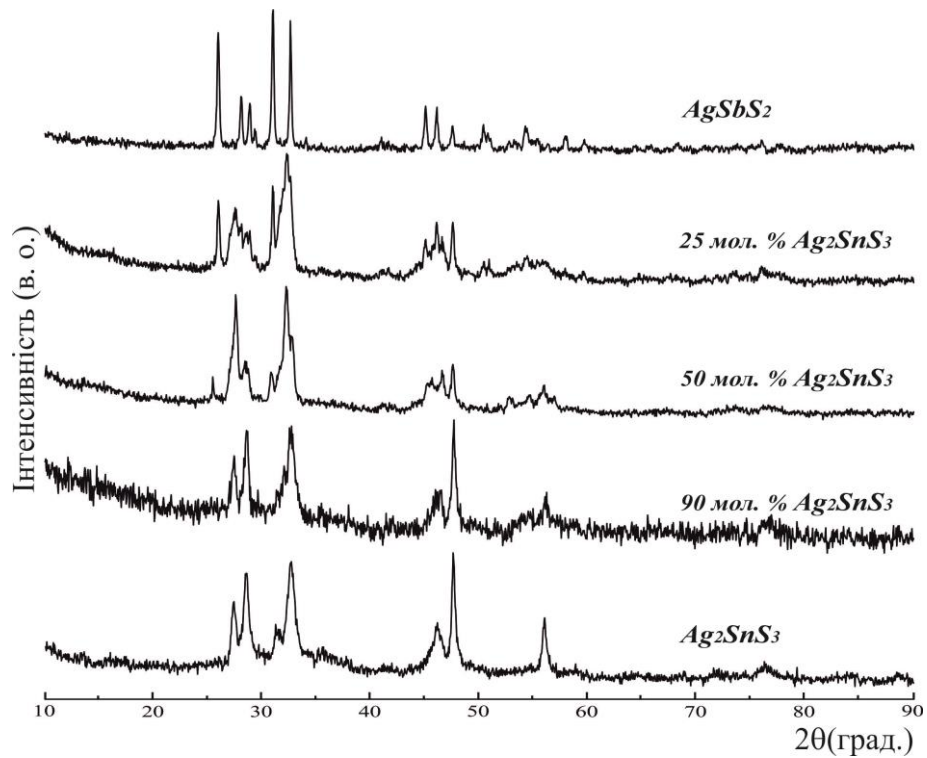


Рис. 3.117. Дифрактограми типових зразків системи $\text{AgSbS}_2 - \text{Ag}_2\text{SnS}_3$

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

Переріз $\text{AgSbS}_2 - \text{SnS}_2$ також є квазібінарним, евтектичного типу (рис. 3.118) [233, 236].

Ліквідус складається з двох ділянок, які відповідають кристалізації твердих розчинів ϵ та γ на основі AgSbS_2 і SnS_2 відповідно. Горизонталь при 741 К відповідає евтектичному процесу $L \leftrightarrow \epsilon'(\text{AgSbS}_2) + \gamma(\text{SnS}_2)$ із координатами нонваріантної евтектичної точки: 25 мол. % SnS_2 при 741 К. При 620 К відбувається евтектоїдний розклад сполуки AgSbS_2 : $\epsilon'(\text{AgSbS}_2) \rightarrow \epsilon(\text{AgSbS}_2) + \gamma(\text{SnS}_2)$. Області розчинності на основі AgSbS_2 (моноклінна сингонія, ПГ Cc) та SnS_2 (тригональна сингонія, ПГ $P-3m_1$) складають 3 та 5 мол. % відповідно (рис. 3.119). В той час розчинність на основі станум (IV) сульфїду при евтектичній температурі є значно більшою і становить 30 мол. %.

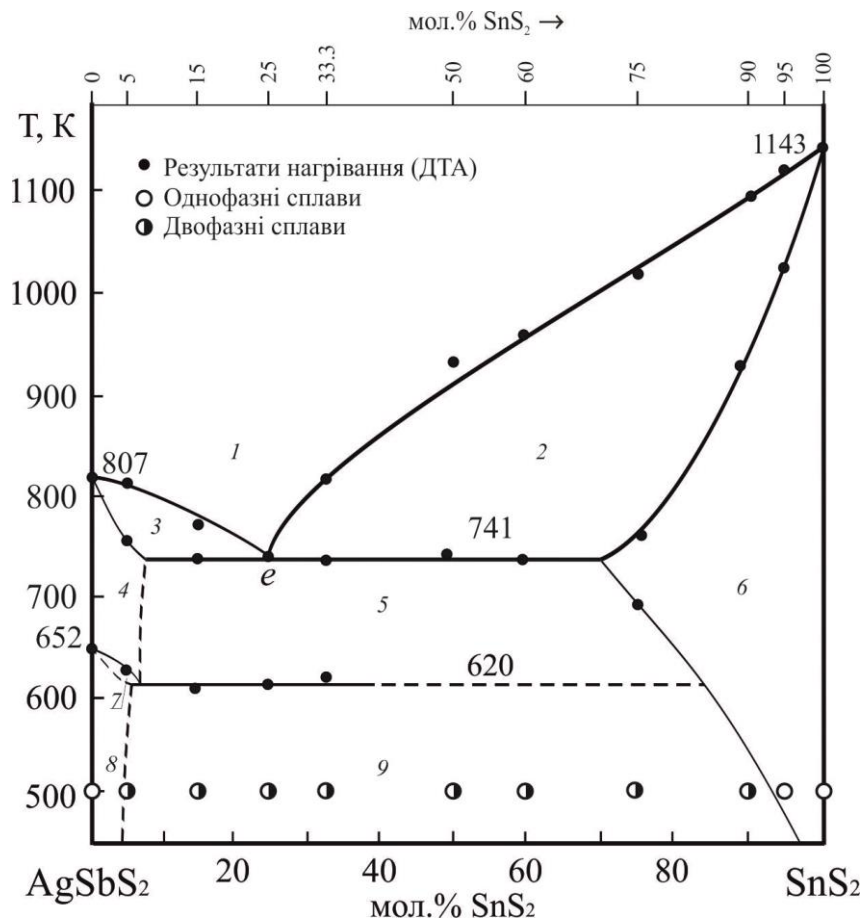


Рис. 3.118. Діаграма стану системи $\text{AgSbS}_2 - \text{SnS}_2$

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

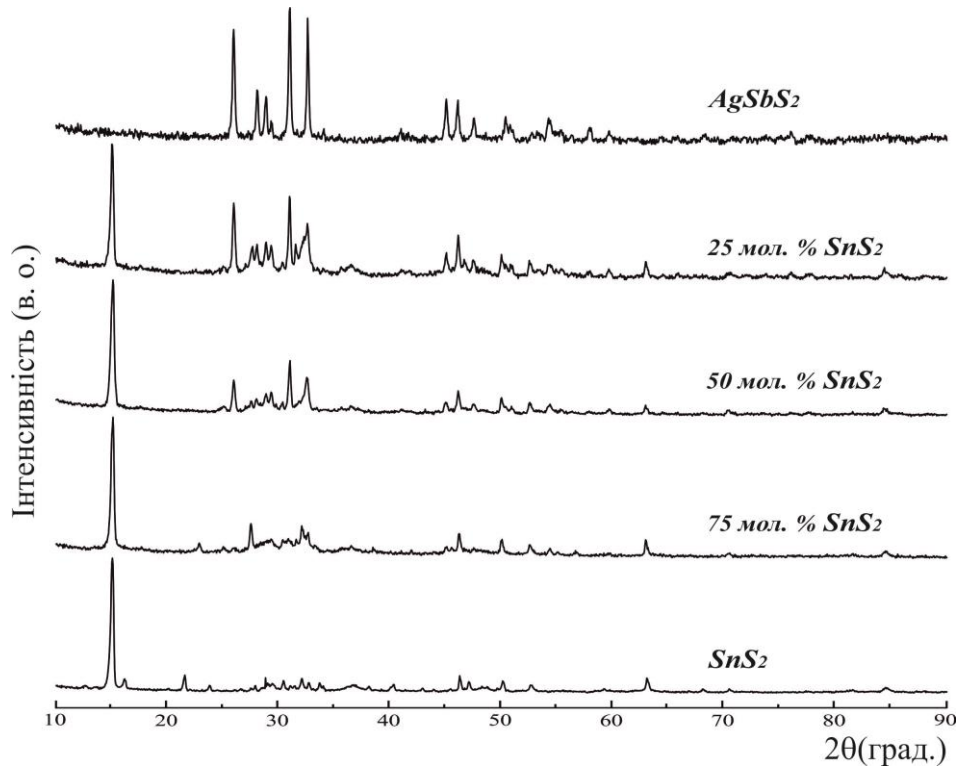


Рис. 3.119. Дифрактограми типових зразків системи $\text{AgSbS}_2 - \text{SnS}_2$

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

Фазові рівноваги в системі $\text{Ag}_2\text{S} - \text{Sb}_2\text{S}_3 - \text{SnS}_2$ [233, 236] за температури 500 К представлено ізотермічним перерізом на рис. 3.120. В цій системі на перетині $\text{AgSbS}_2 - \text{Ag}_8\text{SnS}_6$ та $\text{Ag}_3\text{SbS}_3 - \text{Ag}_2\text{SnS}_3$ вперше встановлено існування нової тетравної сполуки складу $\text{Ag}_{11}\text{Sb}_3\text{SnS}_{12}$.

В системі існує твердофазна розчинність: α' , β , γ , δ , ε , ζ , η , σ на основі сполук Ag_2S , Sb_2S_3 , SnS_2 , Ag_3SbS_3 , AgSbS_2 , Ag_8SnS_6 , Ag_2SnS_3 , $\text{Ag}_{11}\text{Sb}_3\text{SnS}_{12}$ відповідно. Двофазні рівноваги поділяють концентраційний трикутник на дев'ять трифазних полів: $\alpha' - \delta - \zeta$, $\delta - \zeta - \sigma$, $\varepsilon - \delta - \sigma$, $\sigma - \zeta - \eta$, $\varepsilon - \sigma - \eta$, $\varepsilon - \eta - \text{Ag}_4\text{Sn}_3\text{S}_8$, $\varepsilon - \text{Ag}_4\text{Sn}_3\text{S}_8 - \gamma$, $\text{Sb}_2\text{SnS}_5 - \varepsilon - \gamma$, $\beta - \varepsilon - \text{Sb}_2\text{SnS}_5$.

Квазібінарними системами у всьому концентраційному та температурному інтервалах є п'ять перерізів.

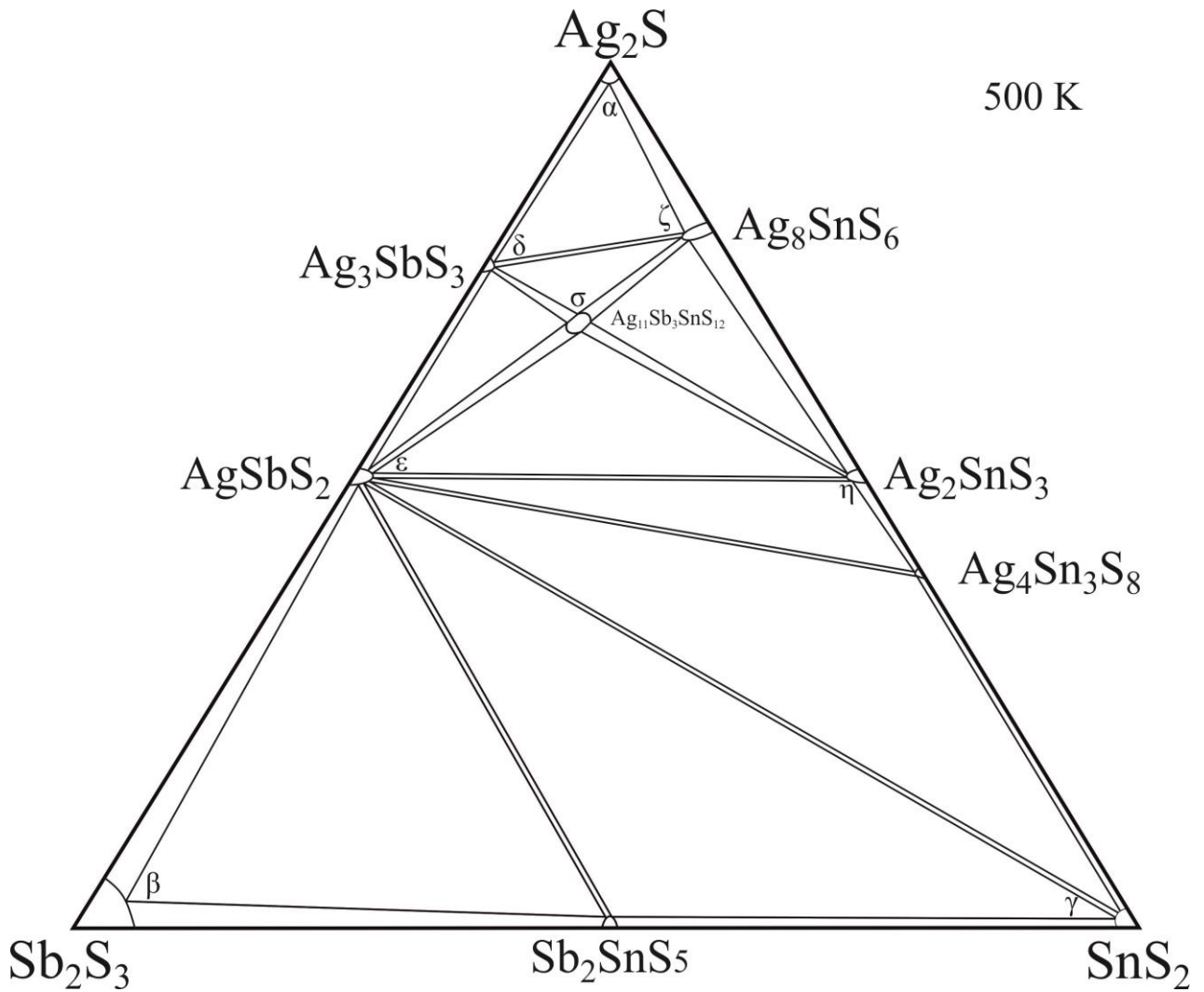


Рис. 3.120. Ізотермічний переріз системи $\text{Ag}_2\text{S} - \text{Sb}_2\text{S}_3 - \text{SnS}_2$ при 500 К

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

На основі дослідження семи перерізів і літературних відомостей про взаємодію у квазіподвійних системах $\text{Ag}_2\text{S} - \text{Sb}_2\text{S}_3$, $\text{Ag}_2\text{S} - \text{SnS}_2$ та $\text{Sb}_2\text{S}_3 - \text{SnS}_2$ побудовано проекцію поверхні ліквідусу квазіпотрійної системи $\text{Ag}_2\text{S} - \text{Sb}_2\text{S}_3 - \text{SnS}_2$ на концентраційний трикутник (рис. 3.121).

Ліквідус системи складається з 10 полів первинної кристалізації твердих розчинів на основі Ag_2S , Sb_2S_3 , SnS_2 (α , β , γ), Ag_3SbS_3 , AgSbS_2 , Ag_8SnS_6 та Ag_2SnS_3 (δ , ϵ , ξ , η), $\text{Ag}_{11}\text{Sb}_3\text{SnS}_{12}$ (σ) та сполук $\text{Ag}_4\text{Sn}_3\text{S}_8$ і Sb_2SnS_5 , що розділені лініями моноваріантних рівноваг, які сходяться у 9 потрійних нонваріантних точках (7 евтектичних (E_1 - E_7) та 2 перитектичних (U_1 , U_2)).

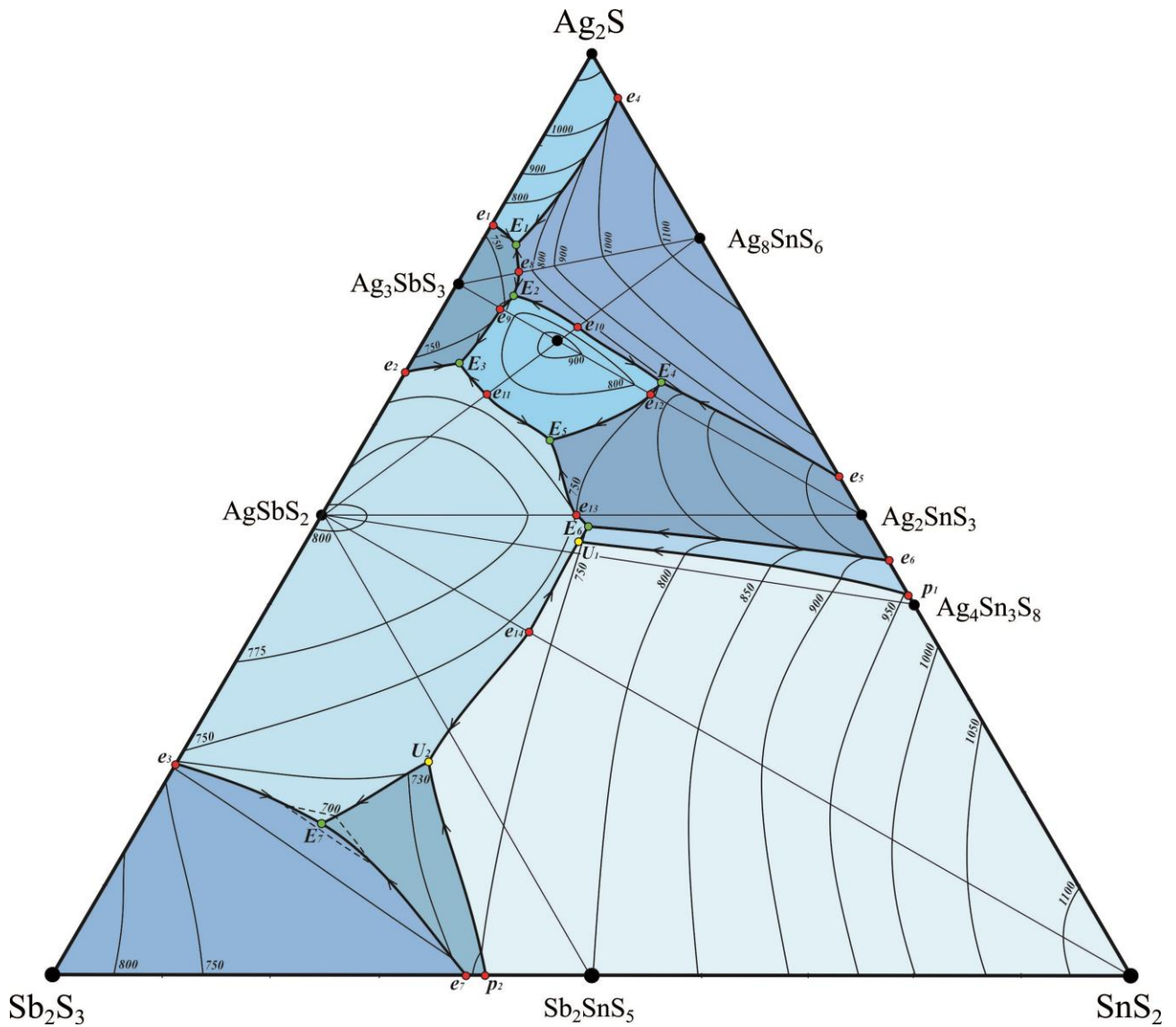


Рис. 3.121. Проекція поверхні ліквідусу системи $\text{Ag}_2\text{S} - \text{Sb}_2\text{S}_3 - \text{SnS}_2$

П'ять квазіподвійних перерізів триангулюють досліджувану квазіпотрійну систему у всьому концентраційному та температурному інтервалах на сім підсистем: $\text{Ag}_2\text{S} - \text{Ag}_3\text{SbS}_3 - \text{Ag}_8\text{SnS}_6$, $\text{Ag}_3\text{SbS}_3 - \text{Ag}_{11}\text{Sb}_3\text{SnS}_{12} - \text{Ag}_8\text{SnS}_6$, $\text{Ag}_3\text{SbS}_3 - \text{Ag}_{11}\text{Sb}_3\text{SnS}_{12} - \text{AgSbS}_2$, $\text{Ag}_8\text{SnS}_6 - \text{Ag}_{11}\text{Sb}_3\text{SnS}_{12} - \text{Ag}_2\text{SnS}_3$, $\text{AgSbS}_2 - \text{Ag}_{11}\text{Sb}_3\text{SnS}_{12} - \text{Ag}_2\text{SnS}_3$, $\text{AgSbS}_2 - \text{Ag}_2\text{SnS}_3 - \text{SnS}_2$, $\text{Sb}_2\text{S}_3 - \text{AgSbS}_2 - \text{SnS}_2$. На рис. 3.122 наведені моноваріантні процеси (лініями зі стрілками) і нонваріантні процеси (рівняння реакцій), що відбуваються у квазіпотрійній системі $\text{Ag}_2\text{S} - \text{Sb}_2\text{S}_3 - \text{SnS}_2$.

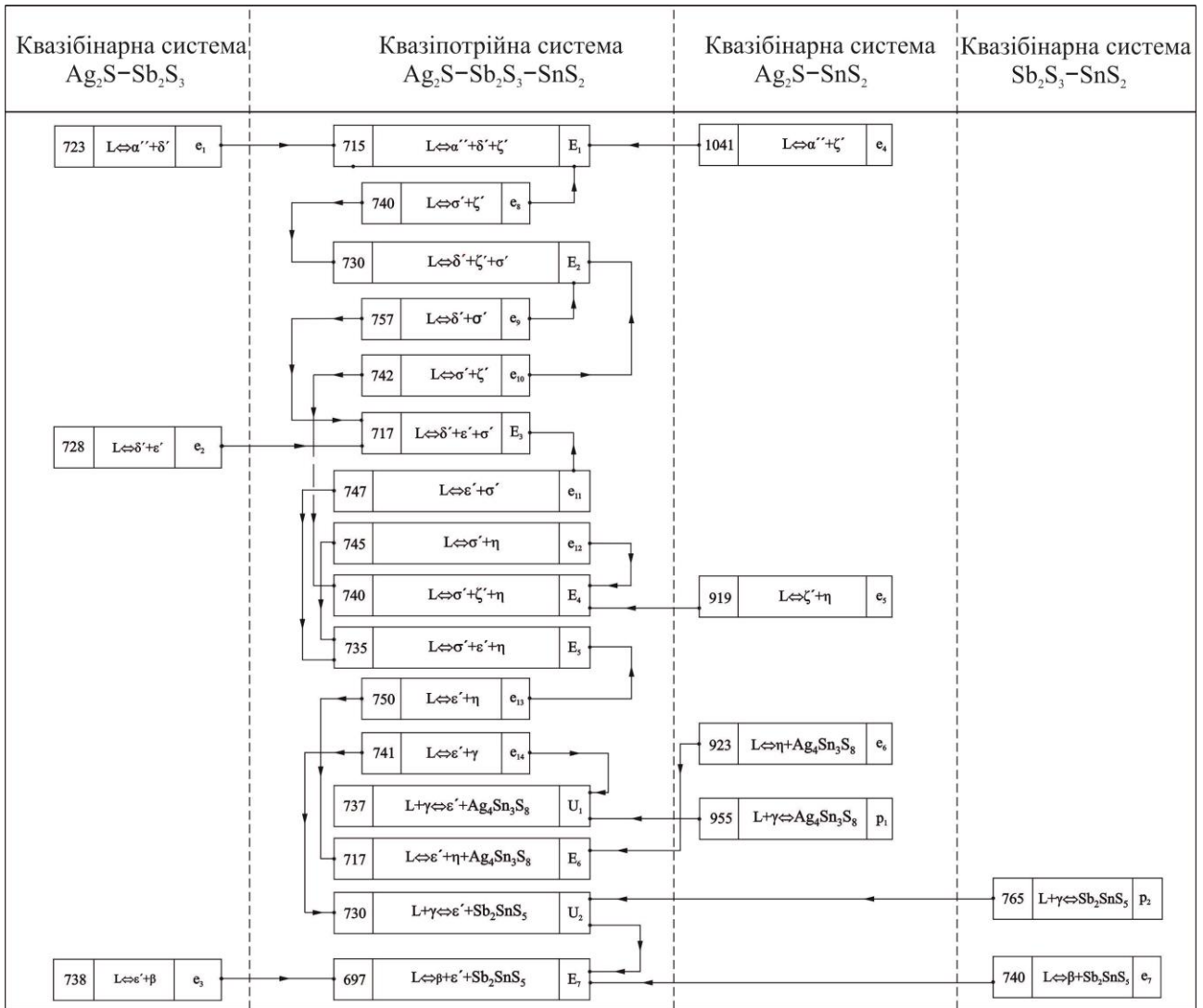


Рис. 3.122. Нонваріантні процеси в квазіпотрійній системі

3.13. Висновки до розділу 3

Досліджено взаємодію у 12 квазіпотрійних системах $\text{Cu}(\text{Ag})_2\text{S} - \text{Ge}(\text{Sn})\text{S}_2 - \text{P}_2\text{S}_5$, $\text{Cu}(\text{Ag})_2\text{S} - \text{As}(\text{Sb})_2\text{S}_3 - \text{Ge}(\text{Sn})\text{S}_2$, де Фосфор є п'ятивалентним, а Арсен та Стийбій – тривалентні.

За температури 500 К ідентифіковано сполуки: Cu_2S , Ag_2S , GeS_2 , SnS_2 , P_2S_5 , As_2S_3 , Sb_2S_3 , Cu_8GeS_6 , Cu_4GeS_4 , Cu_2GeS_3 , Cu_4SnS_4 , Cu_2SnS_3 , $\text{Cu}_2\text{Sn}_4\text{S}_9$, Cu_7PS_6 , Cu_3PS_4 , Cu_3AsS_3 , $\text{Cu}_4\text{As}_2\text{S}_5$, $\text{Cu}_6\text{As}_4\text{S}_9$, Cu_3SbS_3 , CuSbS_2 , Sb_2SnS_5 , Ag_7PS_6 , Ag_3PS_4 , $\text{Ag}_4\text{P}_2\text{S}_7$, AgPS_3 , Ag_8GeS_6 , $\text{Ag}_{10}\text{Ge}_3\text{S}_{11}$, Ag_2GeS_3 , Ag_8SnS_6 , Ag_2SnS_3 , $\text{Ag}_4\text{Sn}_3\text{S}_8$, Ag_3AsS_3 , AgAsS_2 , Ag_3SbS_3 , AgSbS_2 . Через наявність значної кількості сполук на обмежуючих сторонах

при 500 К є п'ять триангулюючих перерізів в системі $\text{Cu}_2\text{S} - \text{GeS}_2 - \text{P}_2\text{S}_5$, сім в $\text{Cu}_2\text{S} - \text{SnS}_2 - \text{P}_2\text{S}_5$, сім в $\text{Ag}_2\text{S} - \text{GeS}_2 - \text{P}_2\text{S}_5$, дев'ять в $\text{Ag}_2\text{S} - \text{SnS}_2 - \text{P}_2\text{S}_5$.

Досліджена взаємодія між купрумо- та аргентумовмісними аргіродитними фазами від кімнатної до температур плавлення. Перерізи $\text{Ag}_8\text{GeS}_6 - \text{Ag}_7\text{PS}_6$ та $\text{Ag}_8\text{SnS}_6 - \text{Ag}_7\text{PS}_6$ квазібінарні у всьому концентраційному інтервалі, а переріз $\text{Cu}_8\text{GeS}_6 - \text{Cu}_7\text{PS}_6$ квазібарний в підсолідусній області через інконгруентне плавлення Cu_8GeS_6 . В усіх системах існують значні обмежені тверді розчини між НТ-модифікаціями (ПГ $P2_13$) та необмежені тверді розчини між ВТ-модифікаціями (ПГ $F-43m$). В квазіпотрійній системі $\text{Cu}_2\text{S} - \text{GeS}_2 - \text{P}_2\text{S}_5$ існує твердий розчин значної протяжності на основі Cu_2GeS_3 до 50 мол. % по перерізу $\text{Cu}_2\text{GeS}_3 - \text{Cu}_3\text{PS}_4$ в середину концентраційного трикутника (ПГ $Pmn2_1$).

В сульфуровмісних системах $\text{Cu}(\text{Ag})_2\text{S} - \text{As}(\text{Sb})_2\text{S}_3 - \text{Ge}(\text{Sn})\text{S}_2$, в порівнянні із аналогічними селеновмісними на обмежуючих сторонах є значно більше тернарних сполук, через що і більше триангулюючих перерізів.

За температури відпалу (500 К) в системі $\text{Cu}_2\text{S} - \text{As}_2\text{S}_3 - \text{GeS}_2$ існує дев'ять перерізів, $\text{Cu}_2\text{S} - \text{Sb}_2\text{S}_3 - \text{GeS}_2$ – п'ять перерізів; $\text{Cu}_2\text{S} - \text{As}_2\text{S}_3 - \text{SnS}_2$ – дев'ять перерізів, $\text{Cu}_2\text{S} - \text{Sb}_2\text{S}_3 - \text{SnS}_2$ – шість перерізів, $\text{Ag}_2\text{S} - \text{As}_2\text{S}_3 - \text{GeS}_2$ – п'ять перерізів, $\text{Ag}_2\text{S} - \text{Sb}_2\text{S}_3 - \text{GeS}_2$ – вісім перерізів, $\text{Ag}_2\text{S} - \text{As}_2\text{S}_3 - \text{SnS}_2$ – вісім перерізів, $\text{Ag}_2\text{S} - \text{Sb}_2\text{S}_3 - \text{SnS}_2$ – дев'ять перерізів.

Тетрарні фази виявлено в арсеновмісних системах з Купрумом складу $\text{Cu}_6\text{As}_4\text{Ge}(\text{Sn})\text{S}_{11}$. В трьох аргентумовмісних системах виявлено однотипні тетрарні фази складу $\text{Ag}_{11}\text{Sb}_3\text{GeS}_{12}$ та $\text{Ag}_{11}\text{As}(\text{Sb})_3\text{SnS}_{12}$. В квазіпотрійній системі $\text{Ag}_2\text{S} - \text{SnS}_2 - \text{As}_2\text{S}_3$ не виявлено сполуки « $\text{Ag}_2\text{SnAs}_6\text{S}_{12}$ », на відміну від селенідної; також не утворюється сполука при складі 1:1 (« CuAsS_2 »), яка існує в квазібінарній системі $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{As}_2\text{Se}_3$.

В системах $\text{Cu}(\text{Ag})_2\text{S} - \text{Sb}_2\text{S}_3 - \text{Ge}(\text{Sn})\text{S}_2$ побудовано 14 політермічних перерізів: $\text{Cu}_2\text{S} - \text{GeS}_2$, $\text{Sb}_2\text{S}_3 - \text{GeS}_2$, $\text{Cu}_3\text{SbS}_3 - \text{Cu}_2\text{GeS}_3$, $\text{Sb}_2\text{S}_3 - \text{Cu}_2\text{GeS}_3$, $\text{Sb}_2\text{S}_3 - \text{SnS}_2$, $\text{Cu}_3\text{SbS}_3 - \text{Cu}_2\text{SnS}_3$, $\text{CuSbS}_2 - \text{Cu}_2\text{SnS}_3$, $\text{Sb}_2\text{S}_3 - \text{Cu}_2\text{SnS}_3$, $\text{Sb}_2\text{S}_3 - \text{Ag}_2\text{GeS}_3$, $\text{Ag}_3\text{SbS}_3 - \text{Ag}_8\text{SnS}_6$, $\text{AgSbS}_2 - \text{Ag}_8\text{SnS}_6$, $\text{Ag}_3\text{SbS}_3 - \text{Ag}_2\text{SnS}_3$, $\text{AgSbS}_2 - \text{Ag}_2\text{SnS}_3$, $\text{AgSbS}_2 - \text{SnS}_2$, які є квазібінарними.

На основі літературних даних і політермічних перерізів побудована поверхня ліквідуса в двох системах $\text{Cu}(\text{Ag})_2\text{S} - \text{Sb}_2\text{S}_3 - \text{SnS}_2$. На поверхнях ліквідусів кристалізуються лише VT-модифікації сполук Cu_2S , Ag_2S , Cu_3SbS_3 , Ag_3SbS_3 , Ag_8SnS_6 , $\text{Ag}_{11}\text{Sb}_3\text{SnS}_{12}$. В цих системах, крім вищевказаних квазібінарних, виявлено 5 неквазібінарних перерізів: $\text{Sb}_2\text{S}_3 - \text{Cu}_2\text{Sn}_4\text{S}_9$, $\text{Sb}_2\text{SnS}_5 - \text{Cu}_2\text{Sn}_4\text{S}_9$, $\text{Cu}_3\text{SbS}_3 - \text{Cu}_4\text{SnS}_4$, $\text{AgSbS}_2 - \text{Ag}_4\text{Sn}_3\text{S}_8$, $\text{AgSbS}_2 - \text{Sb}_2\text{SnS}_5$, через інконгруентне утворення $\text{Ag}_4\text{Sn}_3\text{S}_8$, Sb_2SnS_5 та твердофазне утворення $\text{Cu}_2\text{Sn}_4\text{S}_9$ і Cu_4SnS_4 . В системі $\text{Cu}_2\text{S} - \text{Sb}_2\text{S}_3 - \text{SnS}_2$ існує 9 нонваріантних процеси, з яких 3 перитектичних і 6 евтектичних. Найбільша область первинної кристалізації сполуки Cu_2SnS_3 . В системі $\text{Ag}_2\text{S} - \text{Sb}_2\text{S}_3 - \text{SnS}_2$ є 9 нонваріантних процеси, з яких 2 перитектичних і 7 евтектичних. Великі області первинної кристалізації має SnS_2 та AgSbS_2 . Сполуки, що утворюються інконгруентно та твердофазно на обмежуючих сторонах в середині цих систем мають свої області первинної кристалізації.

РОЗДІЛ 4. СКЛОУТВОРЕННЯ ТА ВЛАСТИВОСТІ СТЕКОЛ

4.1. Склоутворення у квазіпотрійних системах

Для визначення областей склоутворення у 12 квазіпотрійних системах було синтезовано більше 500 зразків. Отримані криві рентгенодифракційних експериментів підтвердили аморфну природу стекол, що є неупорядкованими системами, в яких відсутній дальній порядок.

Зокрема, на дифрактограмах стекол спостерігали «галло». Критерієм склоподібного стану сплавів також був характерний вигляд диференційних кривих нагрівання та охолодження. Отримані стекла були від прозорого жовто-червоного до темно-сірого кольору зі зломом характерним для скла.

Відомості про межі існування стекол в квазіпотрійних системах можуть бути використані як довідковий матеріал у галузі напівпровідникового матеріалознавства, що дозволить проводити цілеспрямований синтез нових матеріалів із наперед заданими властивостями.

4.1.1. Системи $\text{Cu}_2\text{S} - \text{Ge}(\text{Sn})\text{S}_2 - \text{P}_2\text{S}_5$

Склоутворення у системі $\text{Cu}_2\text{S} - \text{GeS}_2 - \text{P}_2\text{S}_5$ [242] встановлено за результатами дослідження ~45 сплавів. Область існування стекол представлена на рис. 4.1.

При гарті від 1173 К в досліджуваній системі існує неперервна смуга склоутворення на стороні $\text{GeS}_2 - \text{P}_2\text{S}_5$, проте отримати в склоподібному стані фосфор (V) сульфід при вибраному режимі не вдалось. Германій дисульфід має шарувату структуру і є кристалохімічним аналогом однієї з модифікацій SiO_2 , що також пояснює його високу здатність до склоутворення. Максимальний вміст Cu_2S , який входить до складу стекол становить 12 мол. %. В системі $\text{Cu}_2\text{S} - \text{P}_2\text{S}_5$ всі зразки носять яскраво виражений полікристалічний характер.

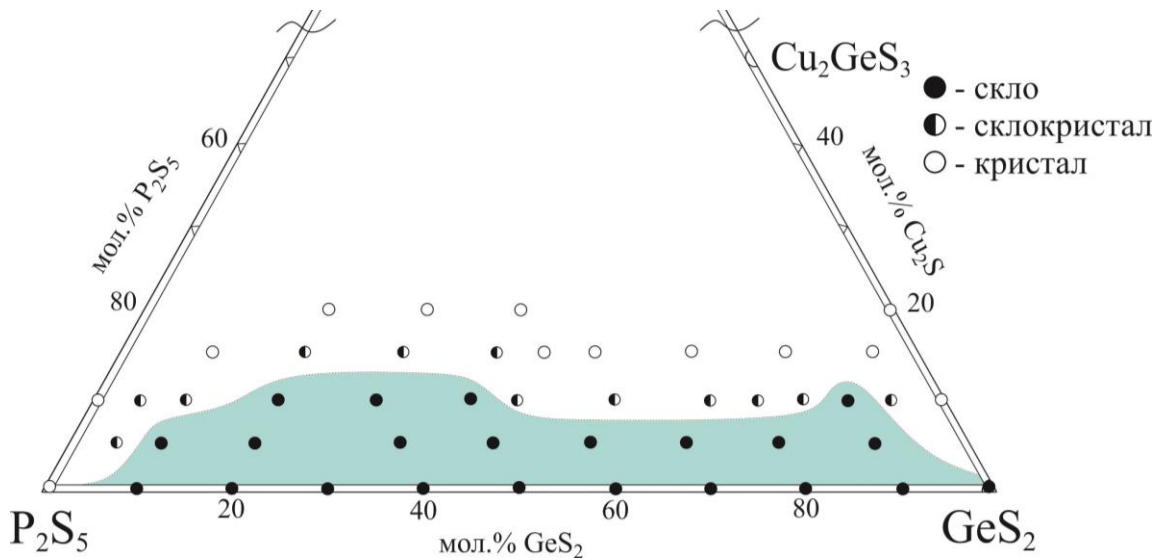


Рис. 4.1. Область склоутворення в квазіпотрійній системі $\text{Cu}_2\text{S} - \text{GeS}_2 - \text{P}_2\text{S}_5$

Склоутворення в квазіпотрійній системі $\text{Cu}_2\text{S} - \text{SnS}_2 - \text{P}_2\text{S}_5$ [242] досліджено на основі результатів рентгенофазового аналізу ~35 сплавів. Результати представлені на рис. 4.2.

Як бачимо, в станумовмісній порівняно з германій-вмісною системою в склоподібному стані отримано менше сплавів, що пов'язано з заміною GeS_2 на SnS_2 . В цій системі наявні дві області склоутворення, які знаходяться на перерізі $\text{SnS}_2 - \text{P}_2\text{S}_5$: одна в області ~5-15 мол. % P_2S_5 , включаючи при цьому до 5 мол. % Cu_2S , інша – 35-65 мол. % P_2S_5 з максимальним вмістом Cu_2S до 10 мол. %.

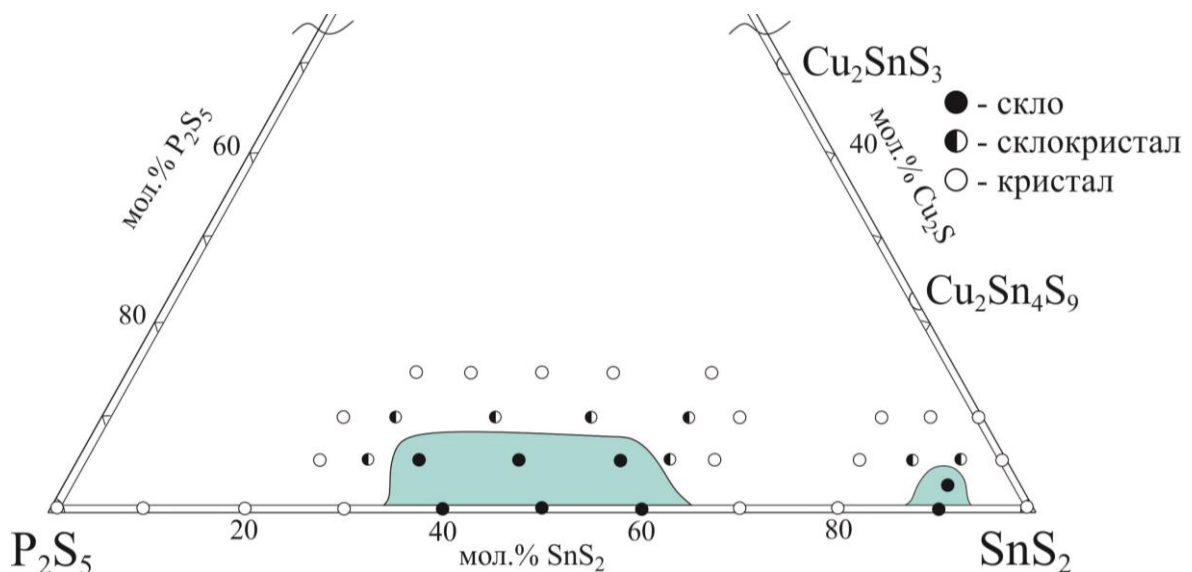


Рис. 4.2. Область склоутворення в квазіпотрійній системі $\text{Cu}_2\text{S} - \text{SnS}_2 - \text{P}_2\text{S}_5$

4.1.2. Системи $\text{Cu}_2\text{S} - \text{As}_2\text{S}_3 - \text{Ge}(\text{Sn})\text{S}_2$

Для дослідження склоутворення в системі $\text{Cu}_2\text{S} - \text{As}_2\text{S}_3 - \text{GeS}_2$ [231, 243-245] синтезовано близько 40 сплавів. Область існування стекол показана на рис. 4.3, а їх дифрактограми на рис. Дод. Е.1. У склоподібному стані на обмежувчій стороні $\text{As}_2\text{S}_3 - \text{GeS}_2$ отримали сплави в усьому концентраційному інтервалі. Одна з причин – вихідні фази GeS_2 , As_2S_3 є склоутворювачами. Крім того, положення атомів Ge, As, S в Періодичній системі визначає майже повну відсутність в склі як іонної, так і йонної складової хімічного зв'язку, що визначає область склоутворення [246]. Максимальний вміст Cu_2S , який вдалось ввести до складу скла не перевищує 15 мол. %.

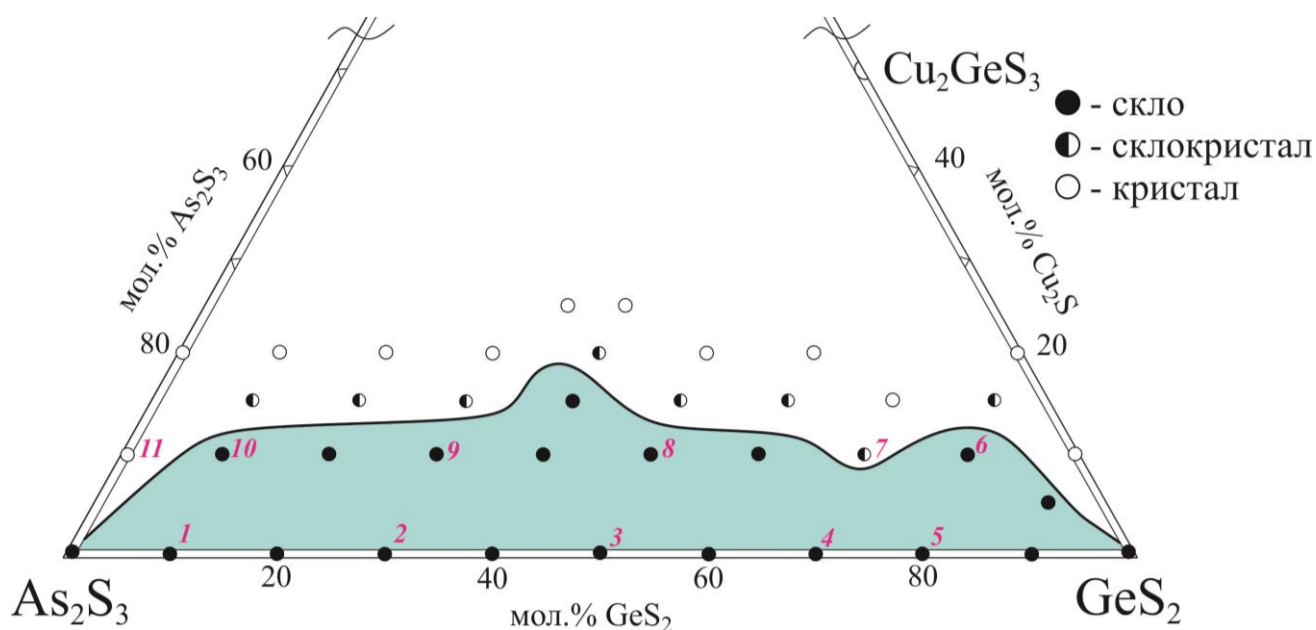


Рис. 4.3. Область склоутворення в квазіпотрійній системі $\text{Cu}_2\text{S} - \text{As}_2\text{S}_3 - \text{GeS}_2$ (рожевим кольором позначено склади зразків, для яких приведені дифрактограми)

В системі $\text{Cu}_2\text{S} - \text{As}_2\text{S}_3 - \text{SnS}_2$ [243-245] область склоутворення (рис. 4.4) встановлена за результатами досліджень ~25 сплавів, їх дифрактограми подано на рис. Дод. Е.2. На перерізі $\text{As}_2\text{S}_3 - \text{SnS}_2$ область склоутворення простягається від 75 до 100 мол. % As_2S_3 , розширюючись в середину концентраційного трикутника, включаючи при цьому не більше 15 мол. % Cu_2S . Величина області існування стекол

в станумовмісній системі є значно меншою порівняно з аналогічною германій-вмісною, що пов'язано з природою металу.

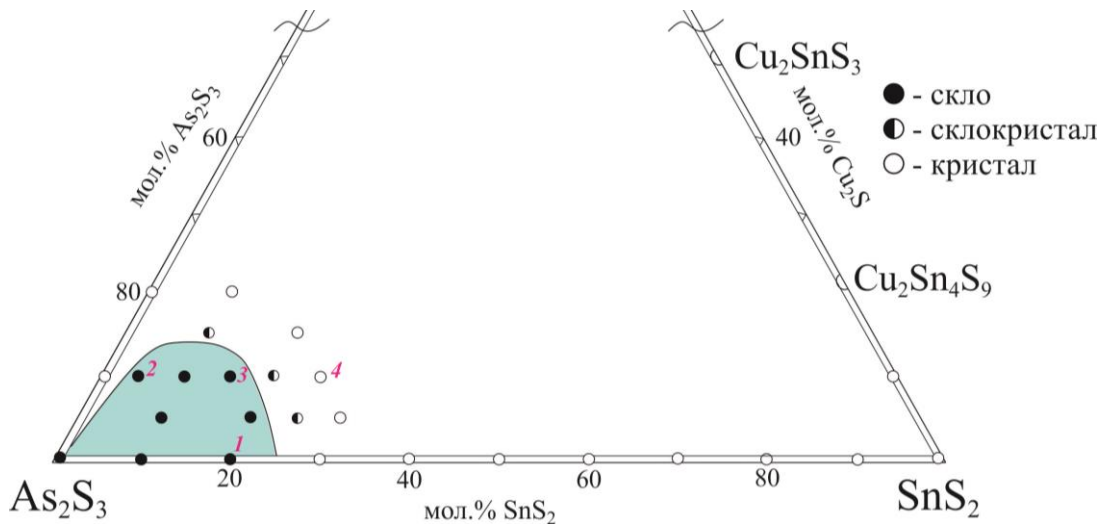


Рис. 4.4. Область склоутворення в квазіпотрійній системі $\text{Cu}_2\text{S} - \text{As}_2\text{S}_3 - \text{SnS}_2$ (рожевим кольором позначено склади зразків, для яких приведені дифрактограми)

4.1.3. Системи $\text{Cu}_2\text{S} - \text{Sb}_2\text{S}_3 - \text{Ge}(\text{Sn})\text{S}_2$

Для дослідження області склоутворення в системі $\text{Cu}_2\text{S} - \text{Sb}_2\text{S}_3 - \text{GeS}_2$ [243-245] було синтезовано ~45 сплавів. Результати представлені на рис. 4.5.

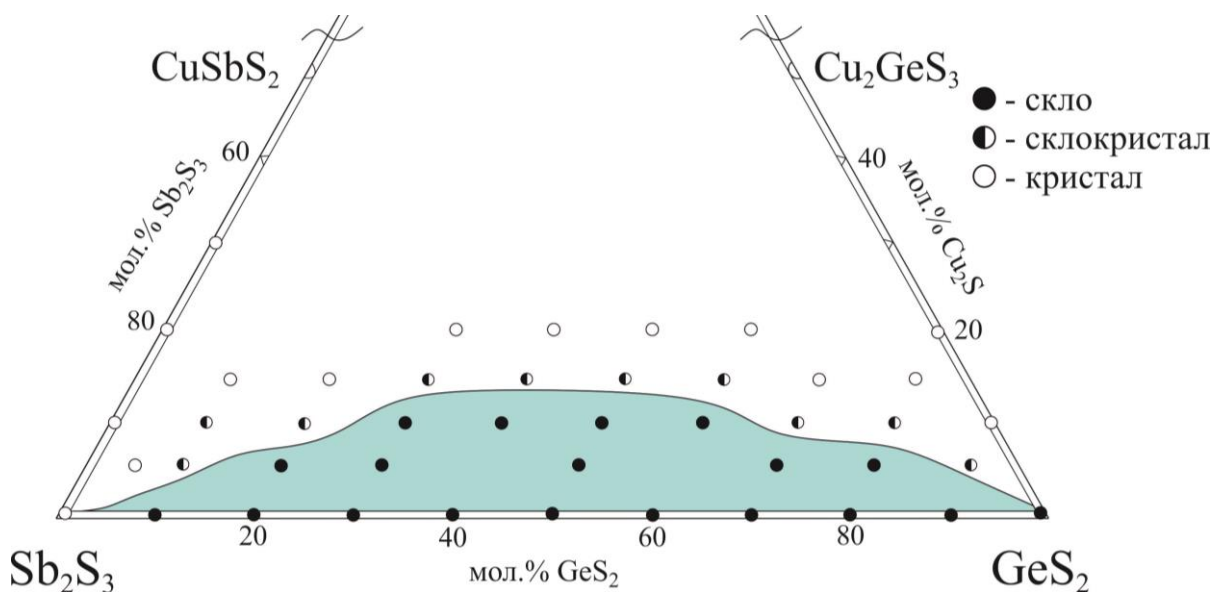


Рис. 4.5. Область склоутворення в квазіпотрійній системі $\text{Cu}_2\text{S} - \text{Sb}_2\text{S}_3 - \text{GeS}_2$

На перерізі $\text{Sb}_2\text{S}_3 - \text{GeS}_2$ склоподібні речовини утворюються в усьому концентраційному інтервалі, проте стибій (III) сульфід при загартуванні сплавів від 1173 К в розчин натрій хлориду з подрібненим льодом нам отримати не вдалось. Автори [201] вказують на складність отримати Sb_2S_3 в склоподібному стані навіть при загартування в рідкий азот. В той час як, Мелех [203] синтезував склоподібний стибій (III) сульфід загартовуванням розплаву в льодяну воду зі швидкістю охолодження 230-250 К/с. На нашу думку, складність отримати Sb_2S_3 в склоподібному стані пояснюється тим, що існує велика відмінність у зв'язках і розташуванні між пірамідальними SbS_3 та тетраедричними GeS_4 одиницями [213]. Область склоутворення розширюється в середину концентраційного трикутника і складає ~10 мол. % Cu_2S .

Склоутворення в системі $\text{Cu}_2\text{S} - \text{Sb}_2\text{S}_3 - \text{SnS}_2$ (рис. 4.6) [243-245] досліджено за результатами рентгенофазового аналізу ~30 зразків.

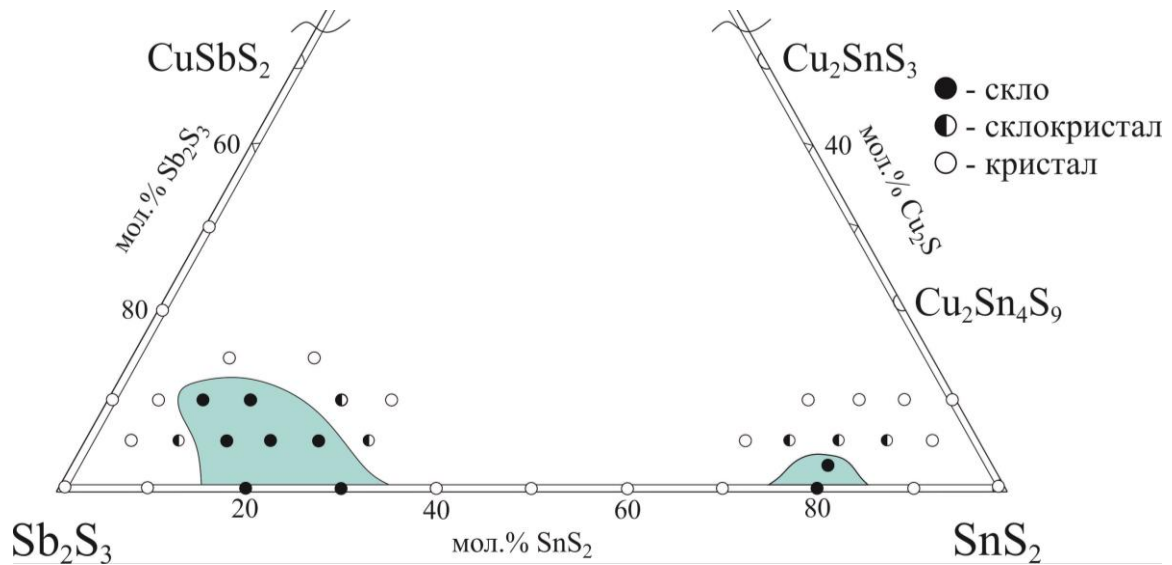


Рис. 4.6. Область склоутворення в квазіпотрійній системі $\text{Cu}_2\text{S} - \text{Sb}_2\text{S}_3 - \text{SnS}_2$

На обмежувчій стороні $\text{SnS}_2 - \text{Sb}_2\text{S}_3$ концентраційного трикутника $\text{Cu}_2\text{S} - \text{SnS}_2 - \text{Sb}_2\text{S}_3$ спостерігаємо дві області склоутворення: ~15-25 мол. % Sb_2S_3 (при вмісті до 5 мол. % Cu_2S), ~65-85 мол.% Sb_2S_3 (при вмісті до 15 мол.% Cu_2S). В цій квазіпотрійній системі, порівняно з аналогічною германій-вмісною, області склоутворення значно менші. На нашу думку, це пояснюється і природою металу, і

тим, що отримати вихідні бінарні халькогеніди SnS_2 та Sb_2S_3 в склоподібному стані складно, хоча їх можна вважати склоутворювачами.

4.1.4. Системи $\text{Ag}_2\text{S} - \text{Ge}(\text{Sn})\text{S}_2 - \text{P}_2\text{S}_5$

За результатами дослідження ~60 зразків в системі $\text{Ag}_2\text{S} - \text{GeS}_2 - \text{P}_2\text{S}_5$ [242] встановлено область існування стекол (рис. 4.7). Дифрактограми окремих сплавів представлено на рис. Дод. Е.3.

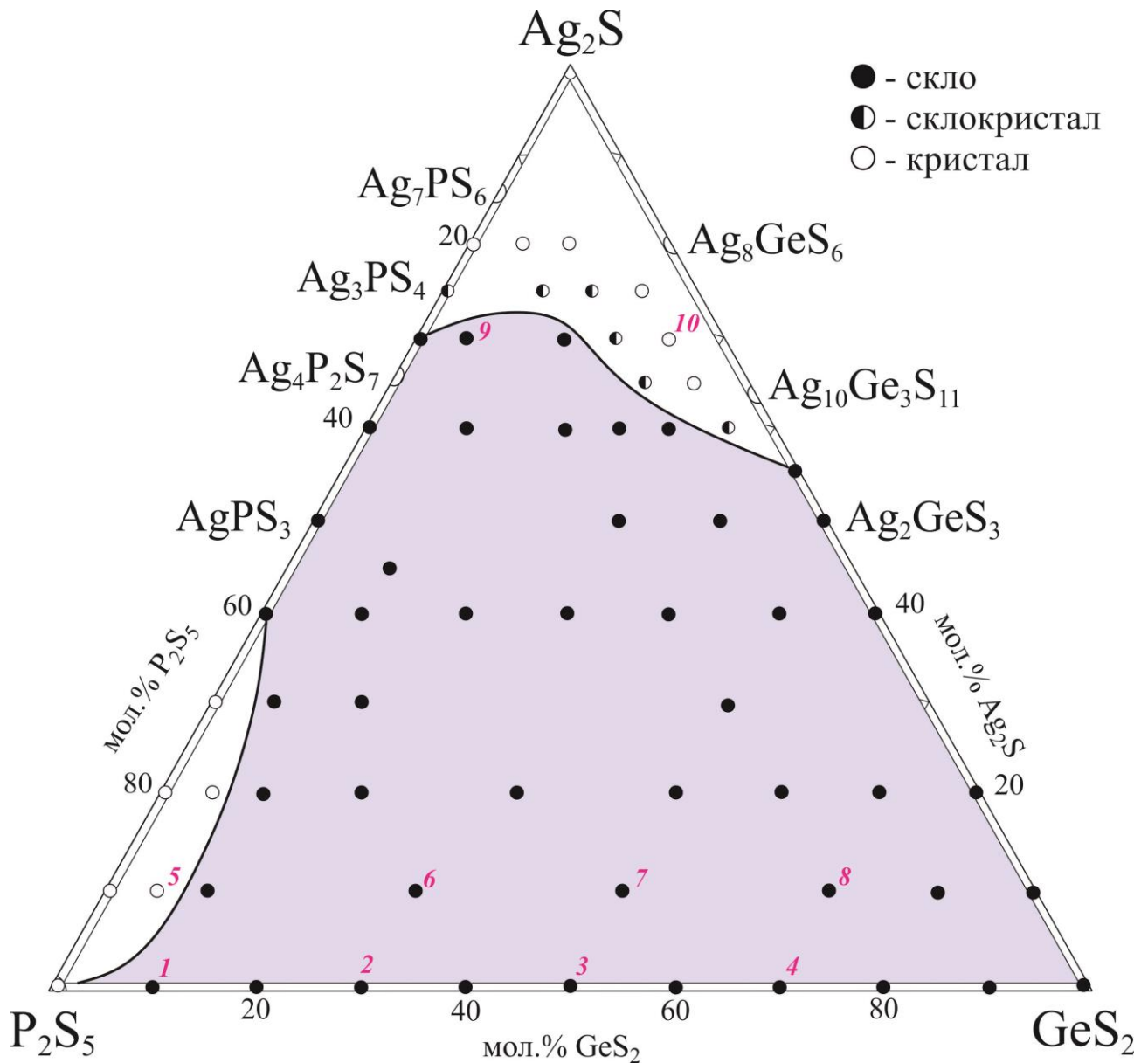


Рис. 4.7. Область склоутворення в квазіпотрійній системі $\text{Ag}_2\text{S} - \text{GeS}_2 - \text{P}_2\text{S}_5$ (рожевим кольором позначено склади зразків, для яких приведені дифрактограми)

Як бачимо, область склоутворення в аргентум-вмісній системі, на відміну від купрумвмісної, займає майже весь концентраційний трикутник. Основним чинником є збільшення ковалентної складової хімічного зв'язку при переході від Cu_2S до Ag_2S . Область склоутворення прилягає до квазібінарної системи $\text{GeS}_2 - \text{P}_2\text{S}_5$, розширюючись в глибину концентраційного трикутника при вмісті 0-55 мол. % Ag_2S на перерізі $\text{Ag}_2\text{S} - \text{GeS}_2$, що узгоджується з літературними даними [24]. В квазібінарній системі $\text{Ag}_2\text{S} - \text{P}_2\text{S}_5$ отримали стекла при вмісті 40-70 мол. % Ag_2S . При вмісті 0-35 мол. % Ag_2S зразки носять полікристалічний характер, що пояснюється складністю отримати фосфор (V) сульфід при вибраному режимі гарту в склоподібному стані.

За результатами дослідження ~40 сплавів в системі $\text{Ag}_2\text{S} - \text{SnS}_2 - \text{P}_2\text{S}_5$ [242] встановлено дві області існування стекел. Результати представлені на рис. 4.8.

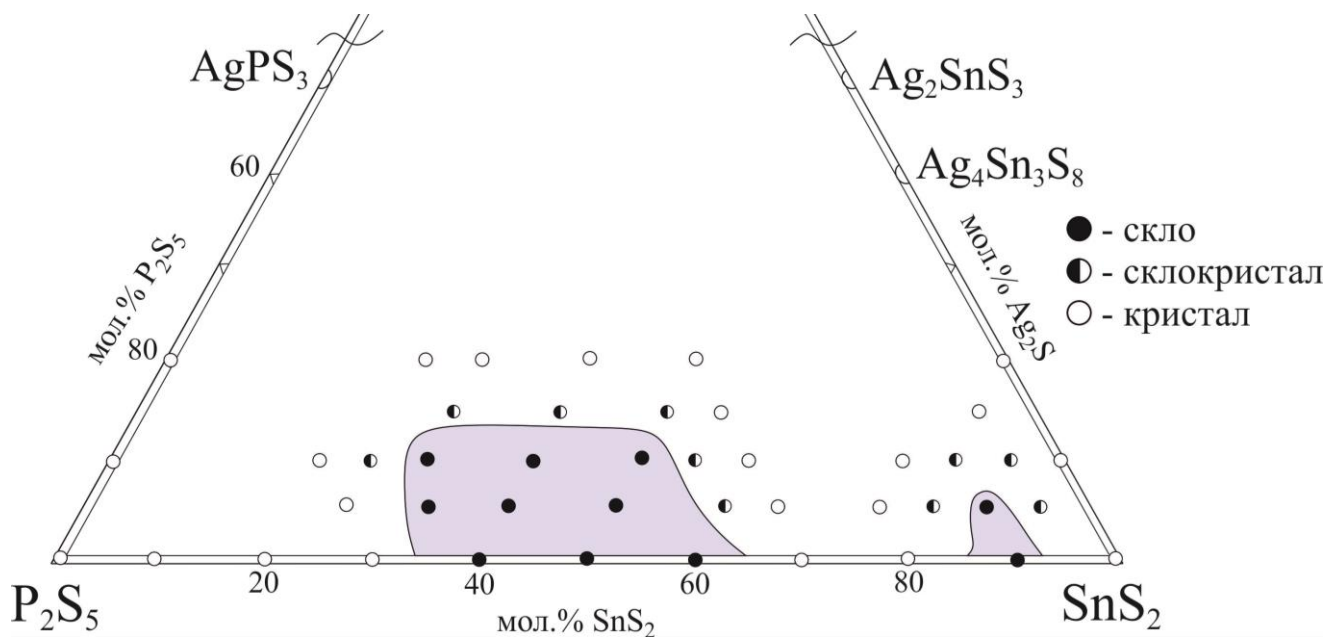


Рис. 4.8. Область склоутворення в квазіпотрійній системі $\text{Ag}_2\text{S} - \text{SnS}_2 - \text{P}_2\text{S}_5$

В склоподібному стані отримали зразки на перерізі $\text{SnS}_2 - \text{P}_2\text{S}_5$ при вмісті 35-65 мол. % SnS_2 (Ag_2S не більше 15 мол. %) та 85-95 мол. % SnS_2 (вміст Ag_2S ~10 мол. %).

4.1.5. Системи $\text{Ag}_2\text{S} - \text{As}_2\text{S}_3 - \text{Ge}(\text{Sn})\text{S}_2$

Результати дослідження області склоутворення в аналогічній аргентумовмісній системі $\text{Ag}_2\text{S} - \text{As}_2\text{S}_3 - \text{GeS}_2$ [239, 243, 245, 247] представлено на рис. 4.9. Для дослідження області існування стекел синтезовано ~55 сплавів, дифрактограми окремих подано на рис. Дод. Е.4.

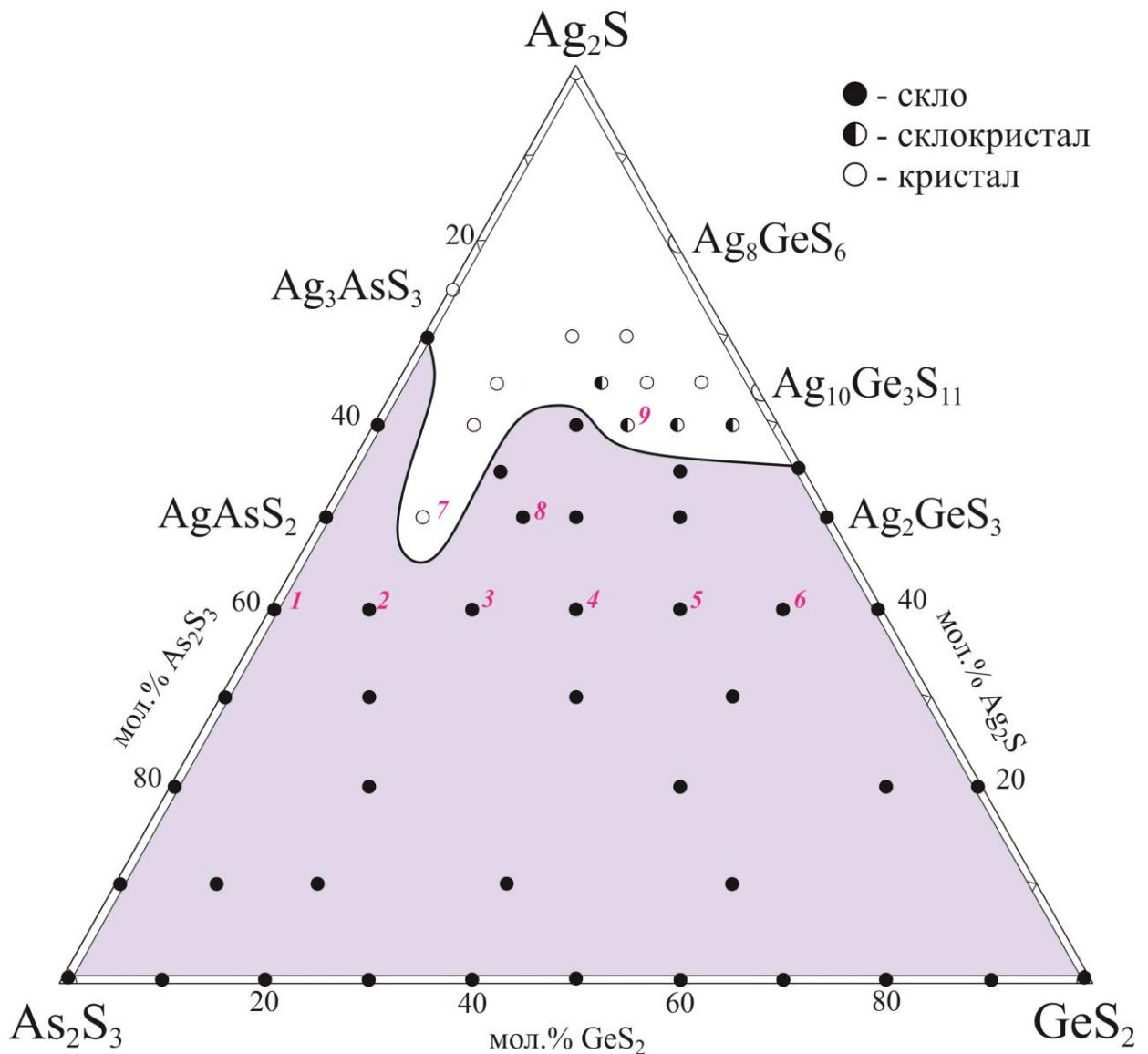


Рис. 4.9. Область склоутворення в квазіпотрійній системі $\text{Ag}_2\text{S} - \text{As}_2\text{S}_3 - \text{GeS}_2$ (рожевим кольором позначено склади зразків, для яких приведені дифрактограми)

Максимальний вміст Ag_2S , що входить до складу скла у системі становить 70 мол. %. На перерізі $\text{Ag}_2\text{S} - \text{GeS}_2$ в склоподібному стані отримали сполуку

Ag_2GeS_3 , а одержати $\text{Ag}_{10}\text{Ge}_3\text{S}_{11}$ в аморфному стані не вдалось. Результати добре корелюють із літературними даними [24]. Це пояснюється відсутністю структурно-хімічної основи у вигляді сітки різним чином з'єднаних тетраедрів $[\text{GeS}_4]$. Натомість, руйнування структурної сітки при збільшенні вмісту срібла сприяє значному зростанню іонної провідності, як це є у випадку Ag_8GeS_6 [208]. Ag_8GeS_6 при кімнатній температурі має змішану іонно-електронну провідність і переходить у суперіонний стан лише при переході у високотемпературну модифікацію, що характерно для більшості сполук родини аргіродитів [54]. Наявність значної кількості дефектних позицій і значною мірою розшита структурна сітка створюють сприятливі умови для міграції іонів і можуть бути причиною високої іонної провідності по Ag^+ -іонах у сполуці $\text{Ag}_{10}\text{Ge}_3\text{S}_{11}$ уже при кімнатній температурі [24]. Область склоутворення на обмежуючій стороні $\text{Ag}_2\text{S} - \text{As}_2\text{S}_3$ має більшу протяжність 0-70 мол. % Ag_2S , що узгоджується з літературними даними [248].

Також слід зазначити, що на перерізі $\text{GeS}_2 - \text{As}_2\text{S}_3$ як і в аналогічній купрумвмісній системі в усьому концентраційному інтервалі – стекла, що пояснюється високою схильністю вихідних бінарних фаз до склоутворення.

В системі $\text{Ag}_2\text{S} - \text{As}_2\text{S}_3 - \text{SnS}_2$ [239, 243, 245] область існування стекел (рис. 4.10) встановлена на основі результатів аналізу ~45 зразків.

Як видно з рис. 4.10 область склоутворення при вмісті 30-100 мол. % As_2S_3 практично паралельна до сторони $\text{Ag}_2\text{S} - \text{As}_2\text{S}_3$, вміст SnS_2 при цьому не перевищує 20 мол. %. В станумвмісній системі область існування стекел значно менша порівняно з аналогічною германій-вмісною. Це пояснюється тим, що SnS_2 має шарувату структуру і в межах однієї атомної площини між атомами Sn та S виникає сильний йонно-ковалентний зв'язок.

Аналіз літературних джерел показав, що безпосередньо SnS_2 , на відміну від GeS_2 , у склоподібному стані не отримано. На нашу думку, це позначається на величині області існування стекел.

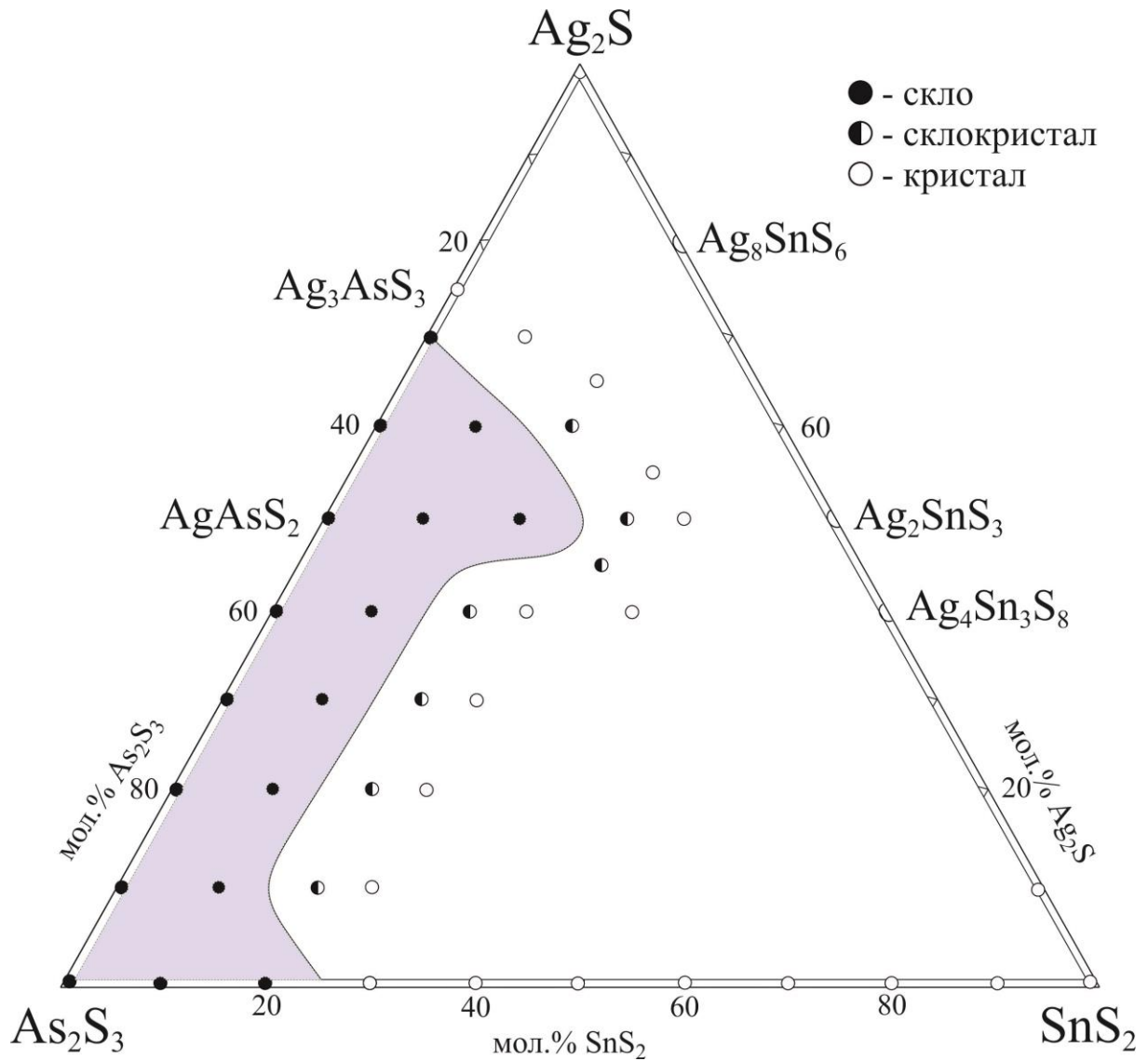


Рис. 4.10. Область склотворення в квазіпотрійній системі $\text{Ag}_2\text{S} - \text{As}_2\text{S}_3 - \text{SnS}_2$

4.1.6. Системи $\text{Ag}_2\text{S} - \text{Sb}_2\text{S}_3 - \text{Ge}(\text{Sn})\text{S}_2$

Область існування стекол в системі $\text{Ag}_2\text{S} - \text{Sb}_2\text{S}_3 - \text{GeS}_2$ (рис. 4.11) [239, 243, 245, 247] встановлена за результатами аналізу ~60 зразків, дифрактограми яких подано на рис. Дод. Е.5. Як бачимо, область склотворення прилягає до квазібінарної системи $\text{Sb}_2\text{S}_3 - \text{GeS}_2$, суттєво розширюючись в глибину концентраційного трикутника. При цьому по перерізу $\text{Ag}_2\text{S} - \text{GeS}_2$ в склоподібному стані отримали зразки від 45 до 100 мол. % GeS_2 , що добре узгоджується з літературними даними [24].

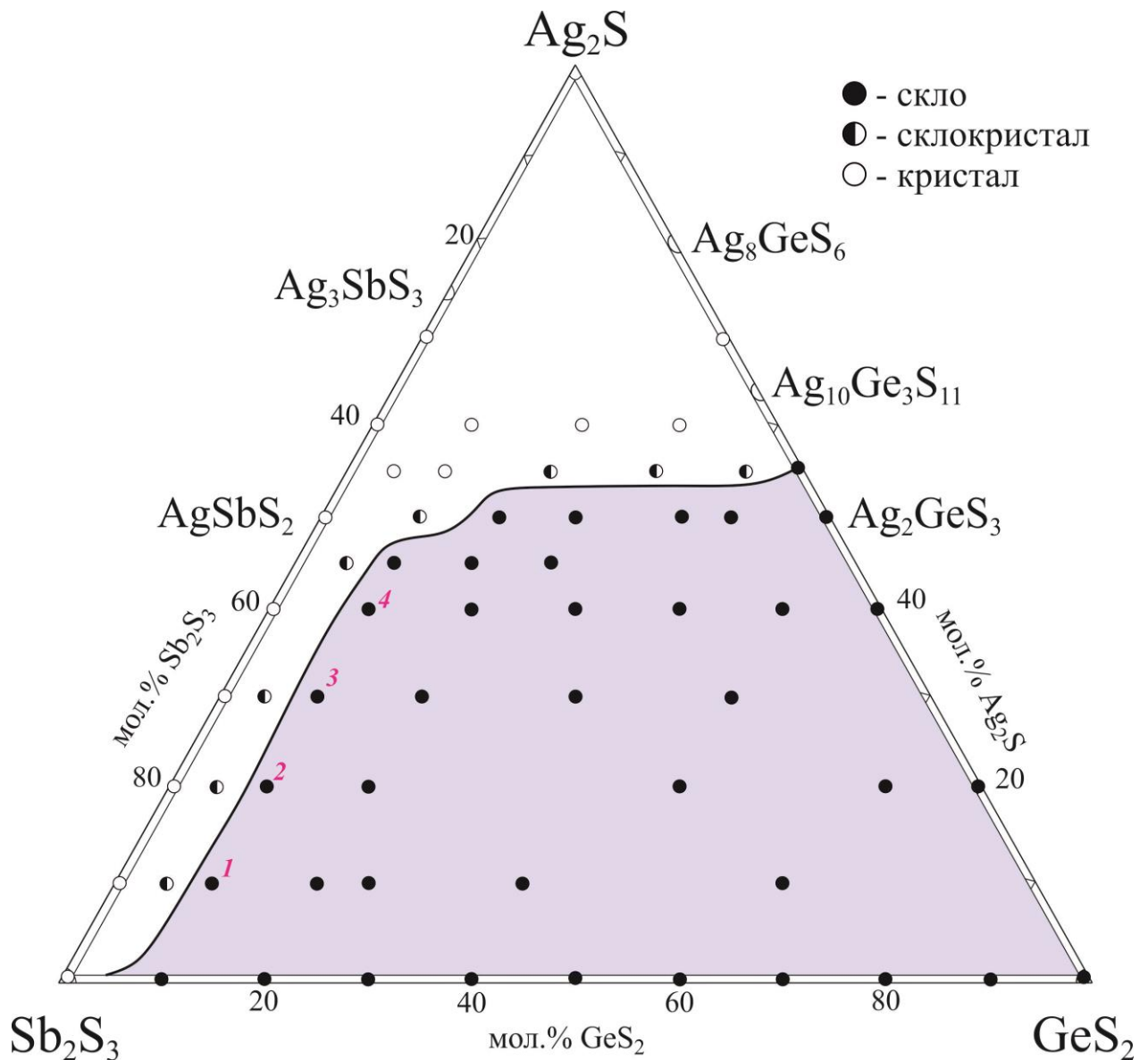


Рис. 4.11. Область склоутворення в квазіпотрійній системі $\text{Ag}_2\text{S} - \text{Sb}_2\text{S}_3 - \text{GeS}_2$ (рожевим кольором позначено склади зразків, для яких приведені дифрактограми)

Встановлено, що в системі $\text{Ag}_2\text{S} - \text{Sb}_2\text{S}_3$ при вибраному режимі гарту скла не утворюються. Аморфну оранжево-червону модифікацію Sb_2S_3 згідно [24] можна отримати використовуючи високу швидкість охолодження (473-523 К). Проте при нагріванні отриманого скла до 723 К відбувається його повна кристалізація. Імовірно, можливість отримання Sb_2S_3 в склоподібному стані пов'язана з особливістю структури сполуки, а саме зі здатністю до зниження КЧ Sb.

Для дослідження області склоутворення в системі $\text{Ag}_2\text{S} - \text{Sb}_2\text{S}_3 - \text{SnS}_2$ (рис. 4.12) [239, 243, 245, 249] синтезовано ~40 зразків.

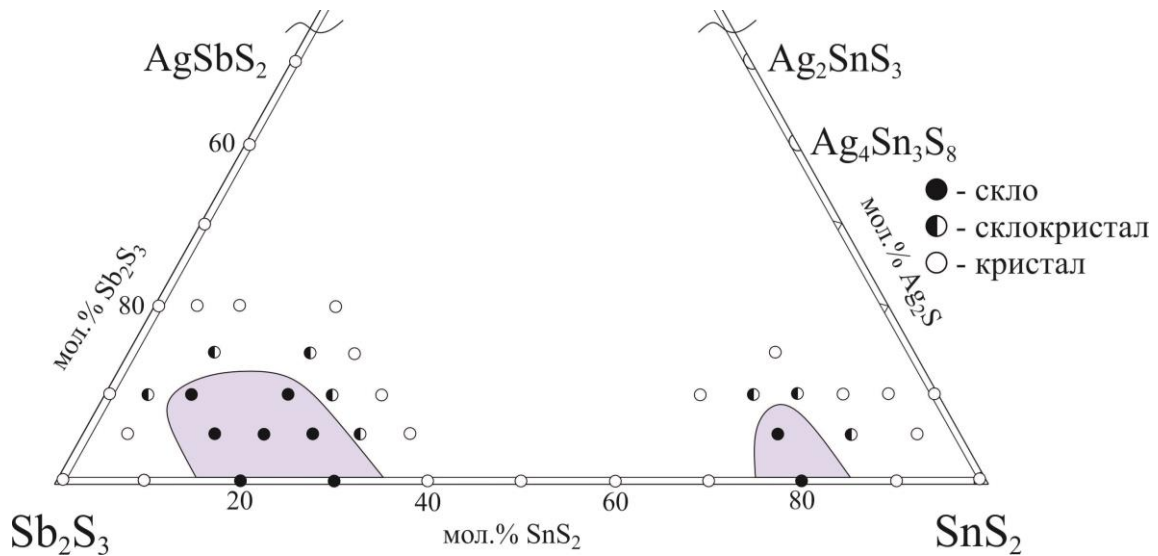


Рис. 4.12. Область склоутворення в квазіпотрійній системі $\text{Ag}_2\text{S} - \text{Sb}_2\text{S}_3 - \text{SnS}_2$

В системі $\text{Ag}_2\text{S} - \text{Sb}_2\text{S}_3 - \text{SnS}_2$ спостерігаємо дві області склоутворення: одна простягається від 15 до 35 мол. % SnS_2 , включаючи при цьому менше 15 мол. % Ag_2S , інша – при вмісті SnS_2 75-85 мол. % SnS_2 , максимальний вміст Ag_2S , що входить до складу скла, становить до 10 мол. %.

4.2. Властивості склоподібних зразків

4.2.1. Термічні характеристики склоразків

Для окремих склоразків систем $\text{Ag}_2\text{S} - \text{As}(\text{Sb})_2\text{S}_3 - \text{GeS}_2$ [247] методом ДТА визначено фізико-хімічні характеристики: температуру розм'якшення (склування) – T_g , температуру кристалізації – T_c , температуру плавлення – T_m . На основі отриманих результатів розраховано приведену температуру склування T_{gr} ($T_{gr} = T_g / T_m$) для кількісної оцінки термічної стабільності стекол та константу Грубі $K_G = [(T_c - T_g) / (T_m - T_c)]$. Згідно правила Каузмана, якщо швидкість охолодження розплавів знаходиться в межах 10-100 К/с, то відношення температур склування і плавлення склоподібного зразка приблизно становить $2/3$ ($T_{gr} \approx 2/3$) [250].

Характеристичні температури встановлені для склозразків по ізоконцентрах 0 мол. % і 10 мол. % GeS_2 в арсеновмісній та стибієвмісній системах відповідно, 40 мол. % Ag_2S обох систем.

В системі $\text{Ag}_2\text{S} - \text{As}_2\text{S}_3 - \text{GeS}_2$ (табл. 4.1) для зразків обмежуючої сторони $\text{Ag}_2\text{S} - \text{As}_2\text{S}_3$, які є склом, характеристичні температури особливо не змінюються при збільшенні вмісту Ag_2S .

По ізоконцентраті 40 мол. % Ag_2S при збільшенні вмісту GeS_2 від 0 до 60 мол. % зростають температури склування (від 409 до 573 К), кристалізації (від 476 до 694 К), плавлення (від 668 до 809 К) (рис. 4.13, а). Ймовірно тому, що область склоутворення в цій квазіпотрійній системі має значну протяжність і температури нонваріантних процесів по обмежуючій $\text{Ag}_2\text{S} - \text{As}_2\text{S}_3$ є значно нижчими (температури евтектики – 580 К і ліквідусу – ~ 680 К [251]) по цій ізоконцентраті ніж по обмежуючій $\text{Ag}_2\text{S} - \text{GeS}_2$ (температури евтектики – 903 К і ліквідусу – 910 К [54]).

Таблиця 4.1.

Склади та характеристичні температури скло зразків системи $\text{Ag}_2\text{S} - \text{As}_2\text{S}_3 - \text{GeS}_2$

| Склад, мол. % | | | Характеристичні температури, К | | | T_{gr} | K_G |
|-----------------------|----------------|-------------------------|--------------------------------|-------|-------|----------|-------|
| Ag_2S | GeS_2 | As_2S_3 | T_g | T_c | T_m | | |
| 0 | 0 | 100 | 402 | 469 | 608 | 0,66 | 0,48 |
| 10 | | 90 | 419 | 492 | 673 | 0,62 | 0,40 |
| 20 | | 80 | 416 | 472 | 669 | 0,62 | 0,28 |
| 30 | | 70 | 421 | 486 | 657 | 0,64 | 0,38 |
| 40 | | 60 | 409 | 476 | 668 | 0,61 | 0,35 |
| 40 | 10 | 50 | 436 | 572 | 643 | 0,67 | 1,91 |
| | 20 | 40 | 459 | 558 | 646 | 0,71 | 1,13 |
| | 30 | 30 | 474 | 584 | 688 | 0,68 | 1,06 |
| | 40 | 20 | 522 | 623 | 757 | 0,69 | 0,75 |
| | 50 | 10 | 561 | 643 | 768 | 0,73 | 0,66 |
| | 60 | 0 | 573 | 694 | 809 | 0,70 | 1,05 |

Як видно з табл. 4.1, величини приведеної температури склування лежать в інтервалі 0,61-0,73. Це вказує на те, що більша частина зразків мають високу

здатність до склоутворення ($T_{gr} = 0,64-0,74$), при $T_{gr} < 0,64$ сплави мають підвищену схильність до кристалізації [250].

Зростання температури розм'якшення також викликане і структурою скла. Особливістю структури фази GeS_2 є наявність ланцюжків, що сформовані тетраедрами $GeS_{4/2}$, які зв'язані по кутах, в результаті формується шарувато-ланцюжкова структура GeS_2 . As_2S_3 містить пірамідальні угруповання $AsS_{3/2}$, для склозразків на основі Арсену переважає двовимірна шароподібна сітка. Це впливає на такі властивості, як твердість і температуру склування, які більші для складів стекел на основі германію [181, 252].

В системі $Ag_2S - Sb_2S_3 - GeS_2$ (табл. 4.2) по ізоконцентраті 10 мол. % GeS_2 зі збільшенням вмісту Ag_2S характеристичні температури понижуються. При сталій концентрації Ag_2S (40 мол. %) зі збільшенням вмісту германій (IV) сульфідів температура розм'якшення має тенденцію до зростання від 373 К до 573 К (рис. 4.13, б), також зростають значення температур кристалізації (464-694 К) та плавлення (602-809 К), як і в арсеновмісній системі.

Для склоподібних зразків системи $Ag_2S - Sb_2S_3 - GeS_2$ (табл. 4.2) значення приведеної температури склування знаходиться в межах від 0,59 до 0,70. Отже, більшість зразків мають високу здатність до склоутворення.

Таблиця 4.2

Склади та характеристичні температури склозразків
системи $Ag_2S - GeS_2 - Sb_2S_3$

| Склад, мол. % | | | Характеристичні температури, К | | | T_{gr} | K_G |
|---------------|---------|-----------|--------------------------------|-------|-------|----------|-------|
| Ag_2S | GeS_2 | Sb_2S_3 | T_g | T_c | T_m | | |
| 10 | 10 | 80 | 438 | 534 | 685 | 0,63 | 0,64 |
| 20 | | 70 | 412 | 532 | 662 | 0,62 | 0,92 |
| 30 | | 60 | 386 | 502 | 634 | 0,61 | 0,88 |
| 40 | | 50 | 373 | 464 | 602 | 0,62 | 0,66 |
| 40 | 20 | 40 | 397 | 522 | 652 | 0,61 | 0,96 |
| | 30 | 30 | 426 | 546 | 694 | 0,61 | 0,81 |
| | 40 | 20 | 442 | 589 | 748 | 0,59 | 0,92 |
| | 50 | 10 | 484 | 632 | 792 | 0,61 | 0,93 |
| | 60 | 0 | 573 | 694 | 809 | 0,70 | 1,05 |

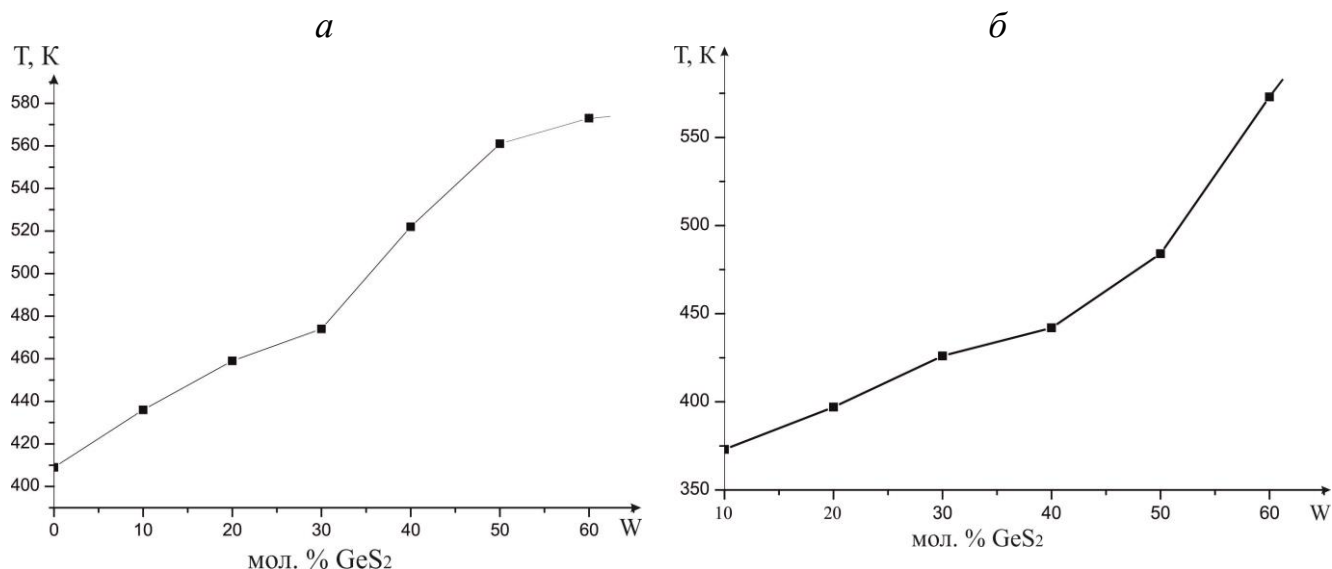


Рис. 4.13. Залежність T_g від вмісту GeS_2 (ізоконцентрата 40 мол.% Ag_2S) для склозразків систем: *a* – $\text{Ag}_2\text{S} - \text{As}_2\text{S}_3 - \text{GeS}_2$, *б* – $\text{Ag}_2\text{S} - \text{Sb}_2\text{S}_3 - \text{GeS}_2$

В обох квазіпотрійних системах спостерігаємо збільшення тенденції склозразків до кристалізації з розплаву зі зростанням вмісту германій (IV) сульфїду, що пояснюється його шаруватою структурою.

4.2.2. Оптичні властивості стекол систем $\text{Ag}_2\text{S} - \text{GeS}_2 - \{\text{P}_2\text{S}_5, \text{As}_2\text{S}_3, \text{Sb}_2\text{S}_3\}$

Для оптичних досліджень вибрані склозразки систем $\text{Ag}_2\text{S} - \text{GeS}_2 - \{\text{As}_2\text{S}_3, \text{Sb}_2\text{S}_3, \text{P}_2\text{S}_5\}$ [239, 247], оскільки, вони мають найбільш протяжні області існування скла. Спектральні залежності коефіцієнта поглинання $\alpha(h\nu)$ при $T \approx 293$ К для усіх склоподібних сплавів показали, що край поглинання має експоненціальну форму.

На рис. 4.14 представлено частотні залежності коефіцієнта поглинання світла $\alpha(h\nu)$ склоподібних сплавів системи $\text{GeS}_2 - \text{As}_2\text{S}_3$ [239] при $T \approx 293$ К з різним молярним вмістом As_2S_3 .

На краю дозволених енергетичних зон спостерігаємо утворення «хвостів» щільності станів, що є наслідком позиційного розупорядкування положення атомів некристалічних матеріалів.

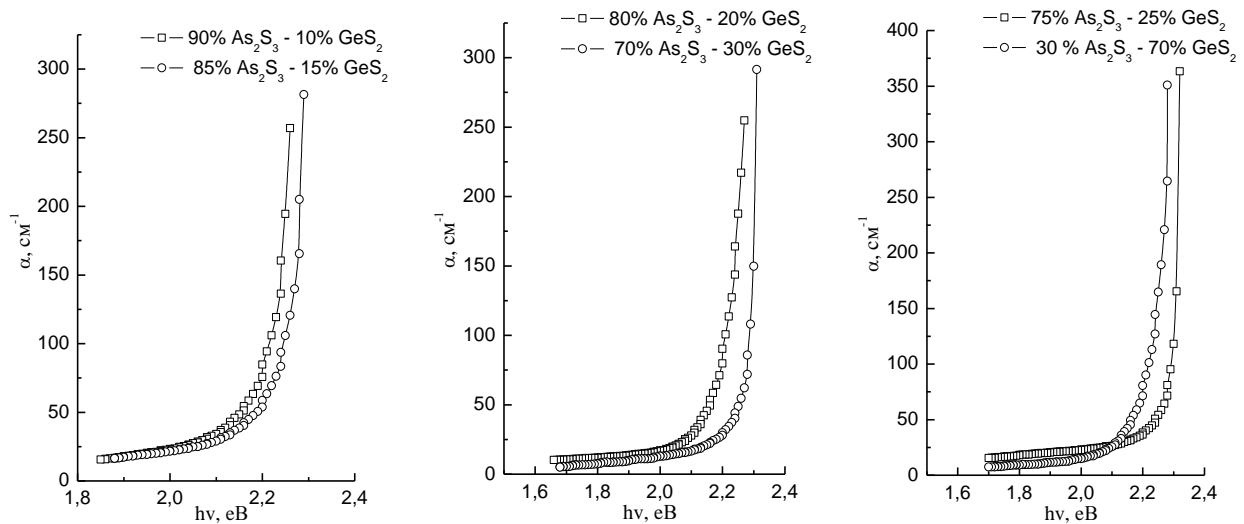


Рис. 4.14. Спектральні залежності краю поглинання для стекол системи $\text{GeS}_2 - \text{As}_2\text{S}_3$ при $T \approx 293 \text{ K}$

Проведені дослідження показали, що спектральні залежності коефіцієнта поглинання $\alpha(h\nu)$ в області краю власного поглинання наближаються до лінійної залежності в області $h\nu > 2,2 \text{ eV}$, що свідчить про виконання правила Урбаха [226]. Видно, що збільшення вмісту арсен (III) сульфїду призводить до зсуву спектрів поглинання у довгохвильову частину оптичного «хвоста», що залежить від чистоти та досконалості структури.

За даними спектрального розподілу коефіцієнта поглинання в області краю поглинання за енергією квантів світла для яких $\alpha \approx 300 \text{ cm}^{-1}$ оцінено ширину енергетичної щілини E_g (табл. 4.3).

Таблиця 4.3

Ширина енергетичної щілини та характеристична енергія склоподібних сплавів системи $\text{GeS}_2 - \text{As}_2\text{S}_3$

| № зразка | Склад зразка, мол. % | | E_g , eV | Δ , eV |
|----------|----------------------|-------------------------|------------|---------------|
| | GeS_2 | As_2S_3 | | |
| 1 | 10 | 90 | 2,27 | 0,17 |
| 2 | 15 | 85 | 2,30 | 0,18 |
| 3 | 20 | 80 | 2,28 | 0,21 |
| 4 | 25 | 75 | 2,32 | 0,17 |
| 5 | 30 | 70 | 2,31 | 0,15 |
| 6 | 70 | 30 | 2,29 | 0,15 |

Як бачимо, значення оптичної ширини енергетичної щілини E_g для досліджуваних стекол істотно не змінюється і знаходиться в межах 2,27-2,32 еВ. На нашу думку, це пов'язано з тим, що обидві бінарні сполуки GeS_2 та As_2S_3 виступають склоутворювачами. Крім того, іони Ge^{4+} та As^{3+} мають близькі значення іонних радіусів 0,053 нм та 0,047 нм відповідно.

З енергетичної залежності коефіцієнта поглинання та правила Урбаха визначена характеристична енергія ($\Delta = d(h\nu) / d(\ln \alpha)$) [253], що визначає ступінь розмиття краю поглинання. Параметр Δ для досліджуваних зразків становить 0,15-0,21 еВ (табл. 4.3) і узгоджується з [254, 255], де стверджується, що нахил краю Урбаха для різноманітних скловидних систем знаходиться в межах від 0,05 до 0,25 еВ.

Частотну залежність коефіцієнта поглинання світла від енергії падаючих квантів $\alpha(h\nu)$ для склоподібних сплавів системи $Ag_2S - As_2S_3 - GeS_2$ [247] з різними співвідношеннями Ag_2S , GeS_2 та As_2S_3 при кімнатній температурі представлена на рис. 4.15. Результати оцінки ширини енергетичної щілини E_g ($\alpha = 150 \text{ cm}^{-1}$) наведено в табл. 4.4.

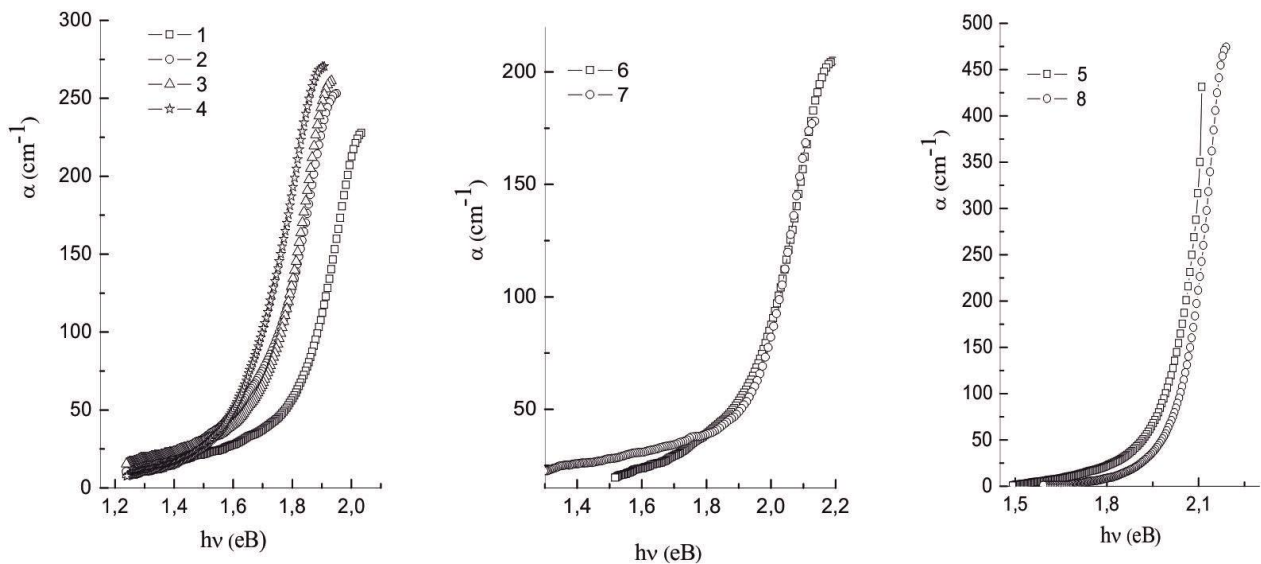


Рис. 4.15. Спектральні залежності краю поглинання для стекол системи $Ag_2S - GeS_2 - As_2S_3$ при $T \approx 293 \text{ K}$

Для усіх досліджуваних склоразривів в області, де вікно пропускання незначне $h\nu < 1,9$ еВ, формується «хвіст» щільності станів. Різде збільшення α при $h\nu \approx 1,9$ еВ свідчить про домінування поглинання світла за рахунок міжзонних переходів над розсіянням. На краю смуги власного поглинання, яка починається при $h\nu > 2,0$ еВ (рис. 4.15), наближення $\alpha(h\nu)$ до лінійної залежності свідчить про дотримання правила Урбаха.

Таблиця 4.4.

Ширина енергетичної щілини та характеристична енергія склоподібних сплавів системи $\text{Ag}_2\text{S} - \text{GeS}_2 - \text{As}_2\text{S}_3$

| № зразка | Склади зразків, мол. % | | | E_g , еВ | Δ , еВ |
|----------|------------------------|----------------|-------------------------|------------|---------------|
| | Ag_2S | GeS_2 | As_2S_3 | | |
| 1 | 10 | 20 | 70 | 2,03 | 0,066 |
| 2 | 20 | | 60 | 1,95 | 0,070 |
| 3 | 40 | | 40 | 1,93 | 0,071 |
| 4 | 60 | | 20 | 1,89 | 0,072 |
| 5 | 10 | 40 | 50 | 2,11 | 0,073 |
| 6 | 20 | 50 | 30 | 2,19 | 0,074 |
| 7 | 30 | | 20 | 2,13 | 0,076 |
| 8 | 10 | 60 | 30 | 2,44 | 0,079 |

При збільшенні вмісту у складі стекол аргентум (I) сульфідів за сталої концентрації GeS_2 (20 мол. %), край поглинання зсувається у довгохвильову область, при цьому ширина псевдозабороненої зони зменшується від 2,03 до 1,89 еВ (рис. 4.15). По ізоконцентраті 50 мол. % GeS_2 значення енергетичного положення краю поглинання E_g також зменшується від 2,19 до 2,13 еВ при збільшенні вмісту Ag_2S на 10 мол. %.

При введенні в склоутворюючу матрицю $\text{GeS}_2 - \text{As}_2\text{S}_3$ модифікатора спостерігаємо зменшення значень енергетичної щілини для усіх склоразривів. На рис. 4.16 подано залежність ширини області експоненціальної залежності від вмісту Ag_2S для сплавів системи $\text{Ag}_2\text{S} - \text{As}_2\text{S}_3 - \text{GeS}_2$ при 20 мол. % GeS_2 .

Характеристична енергія Δ для всіх досліджуваних зразків знаходиться в діапазоні 0,066-0,079 еВ (табл. 4.4), що добре узгоджується з літературними даними.

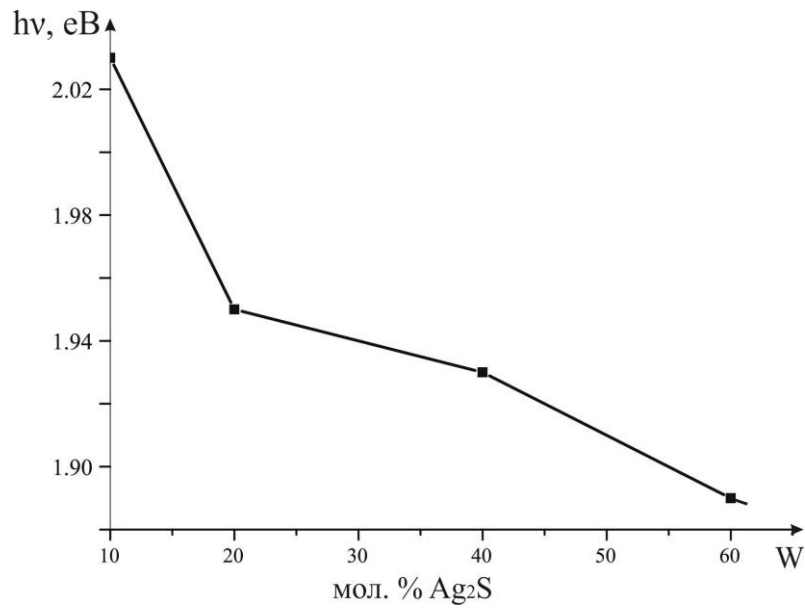


Рис. 4.16. Зміна ширини енергетичної щілини від вмісту Ag₂S

Спектральні залежності краю поглинання стекел системи Ag₂S – GeS₂ – Sb₂S₃ [247] наведено на рис. 4.17. Склади зразків та результати оцінки ширини енергетичної щілини E_g ($\alpha = 150 \text{ cm}^{-1}$) наведено в табл. 4.5.

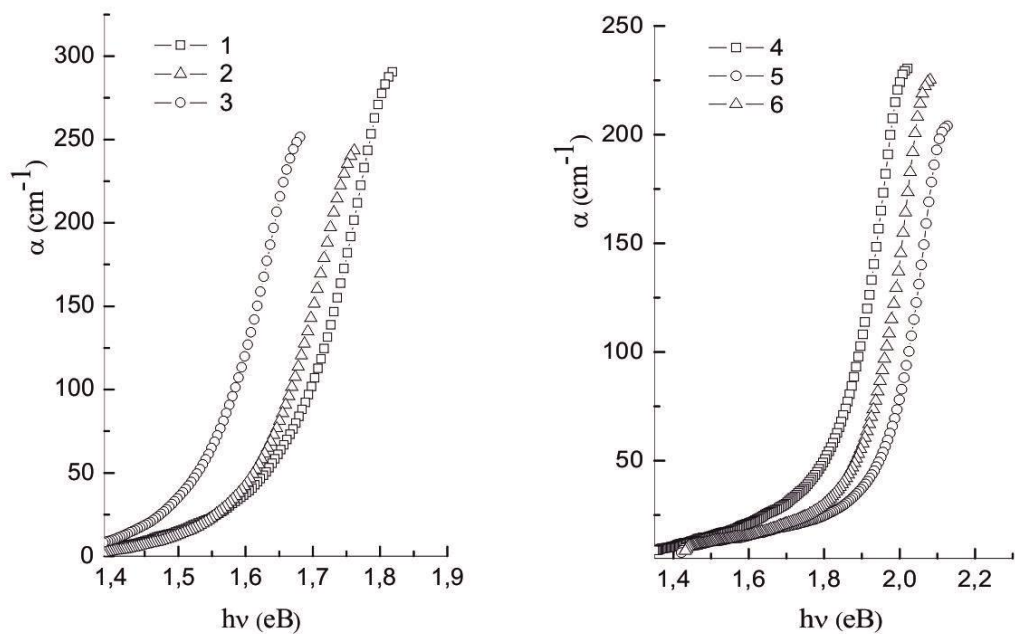


Рис. 4.17 Спектральні залежності краю поглинання для стекел системи Ag₂S – GeS₂ – Sb₂S₃ при $T \approx 293 \text{ K}$

На краю смуги власного пропускання, яка починається в області більших енергій, частотна залежність коефіцієнта поглинання добре описується правилом Урбаха. Це означає, що оптичні переходи в області власного поглинання світла формуються з участю «хвостів» щільності станів, які примикають до країв дозволених зон.

Таблиця 4.5.

Ширина енергетичної щілини та характеристична енергія склоподібних сплавів системи $\text{Ag}_2\text{S} - \text{GeS}_2 - \text{Sb}_2\text{S}_3$

| № зразка | Склади зразків, мол. % | | | E_g , eV | Δ , eV |
|----------|------------------------|----------------|-------------------------|------------|---------------|
| | Ag_2S | GeS_2 | Sb_2S_3 | | |
| 1 | 10 | 20 | 70 | 1,84 | 0,067 |
| 2 | 30 | | 50 | 1,76 | 0,071 |
| 3 | 40 | | 40 | 1,68 | 0,073 |
| 4 | 10 | 40 | 50 | 2,02 | 0,072 |
| 5 | 20 | 50 | 30 | 2,12 | 0,074 |
| 6 | 30 | | 20 | 2,08 | 0,076 |

Дослідження показали, що по ізоконцентраті 20 мол. % GeS_2 значення енергетичного положення краю поглинання E_g , при збільшенні концентрації аргентум (I) сульфиду зменшується від 1,84 до 1,68 eV.

За сталої концентрації GeS_2 (50 мол. %) при збільшенні вмісту Ag_2S у складі стекл, край поглинання зсувається у довгохвильову область, при цьому ширина енергетичної щілини зменшується від 2,12 до 2,08 eV.

Параметр Δ для всіх досліджуваних склоразків лежить в діапазоні 0,067-0,076 eV. У нашому випадку величина Δ зі збільшенням вмісту GeS_2 зростає, залежить від складу склоподібних сплавів (табл. 4.5). Найбільш впорядкованими з даної точки зору, є склоразок складу 10 мол. % $\text{Ag}_2\text{S} - 20$ мол. % $\text{GeS}_2 - 70$ мол. % Sb_2S_3 .

Спектральна залежність коефіцієнта поглинання склоподібних сплавів квазіпотрійної системи $\text{Ag}_2\text{S} - \text{GeS}_2 - \text{P}_2\text{S}_5$ [237] при кімнатній температурі представлена на рис. 4.18. Як видно з залежності, різке збільшення α при $h\nu > 1,8$ eV свідчить про домінування поглинання світла над розсіюванням, обумовленого

зонно-зонними переходами. Наближення $\alpha(h\nu)$ до лінійної залежності в області $h\nu > 2,1$ еВ свідчить про дотримання правила Урбаха.

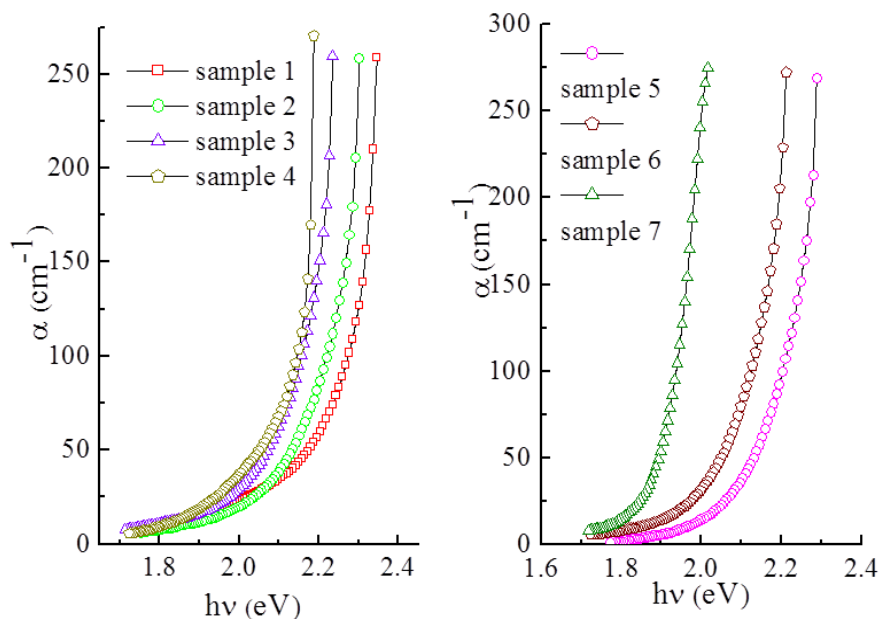


Рис. 4.18. Спектральні залежності краю поглинання для стекол системи $\text{Ag}_2\text{S} - \text{GeS}_2 - \text{P}_2\text{S}_5$ при $T \approx 293$ К

Результати оцінки ширини енергетичної щілини E_g для $\alpha = 250 \text{ cm}^{-1}$ наведено в табл. 4.6.

Таблиця 4.6

Ширина енергетичної щілини та характеристична енергія склоподібних сплавів системи $\text{Ag}_2\text{S} - \text{GeS}_2 - \text{P}_2\text{S}_5$

| № зразка | Склади зразків, мол. % | | | E_g , eV | Δ , eV |
|----------|------------------------|----------------|------------------------|------------|---------------|
| | Ag_2S | GeS_2 | P_2S_5 | | |
| 4 | 45 | 10 | 45 | 2,19 | 0,082 |
| 6 | 50 | 30 | 20 | 2,21 | 0,09 |
| 5 | 40 | 40 | 20 | 2,28 | 0,085 |
| 3 | 25 | 50 | 25 | 2,24 | 0,078 |
| 7 | 50 | | 0 | 2,02 | 0,092 |
| 2 | 15 | 70 | 15 | 2,3 | 0,075 |
| 1 | 5 | 90 | 5 | 2,34 | 0,07 |

У стеклах з вмістом $\text{Ag}_2\text{S} > 20$ мол. % спостерігається деяке впорядкування та незначне зниження E_g внаслідок зміни близького порядку розташування атомів

компонентів. Передбачається, що при високих концентраціях модифікатора можуть утворюватися мікроскопічні включення, які є різними дефектами та можуть розсіювати світло і знижувати прозорість скловидних сплавів. Збільшення концентрації GeS_2 призводить до збільшення розмиття краю поглинання і, відповідно, до збільшення безладу склоутворюючої матриці (рис. 4.19). При цьому коефіцієнт поглинання зростає у всьому спектральному діапазоні, що пов'язано зі збільшенням дефектних центрів, які створюють енергетичні рівні в забороненій зоні.

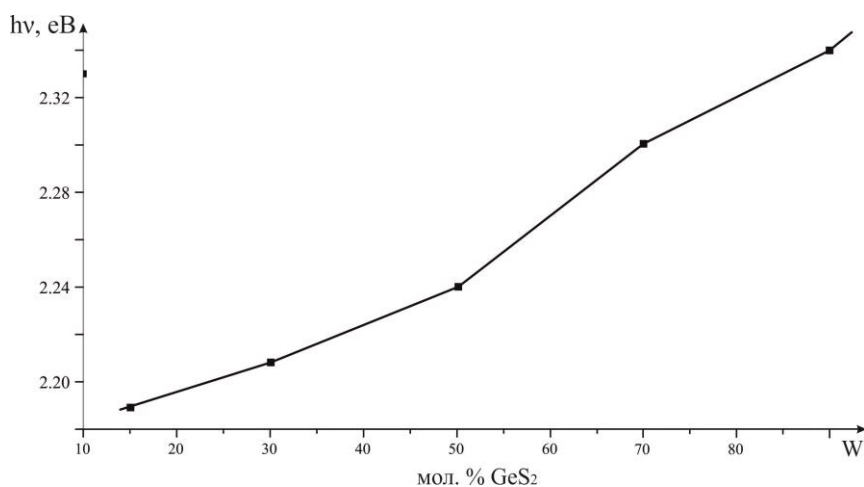


Рис. 4.19. Зміна ширини енергетичної щілини від вмісту GeS_2

У нашому випадку величина Δ для всіх досліджуваних зразків знаходиться в діапазоні 0,07-0,1 eV, залежить від складу склоподібних сплавів. Крутизна краю поглинання зростає зі збільшенням вмісту Ag_2S (у міру зменшення розмиття). Це можна інтерпретувати як зменшення рельєфу випадкового потенціалу для електронів у хвостах густини станів біля країв зони.

4.2.3. Люмінесцентні властивості стекол систем $\text{Ag}_2\text{S} - \{\text{As}_2\text{S}_3, \text{Sb}_2\text{S}_3\} - \text{GeS}_2$ з додаванням РЗМ

Халькогенідні стекла, леговані тривалентними рідкісноземельними іонами металів, широко досліджуються завдяки їхнім унікальним властивостям електронної структури. Вони перспективні для застосування як оптичні сенсори, активні

середовища у лазерній техніці та телекомунікація [256-258]. Сульфідні стекла характеризуються високим показником заломлення (1,8-2,5), мають широкий інтервал прозорості у видимому та інфрачервоному спектральних діапазонах, а також проявляють нелінійно-оптичні властивості [259-260].

Необхідною умовою отримання ефективних люмінофорів і середовищ для лазерної та сенсорної техніки є вибір оптимального складу склоутворюючої матриці та вмісту легуючої домішки. При введенні РЗМ в склад халькогенідного скла виникають напруження в катіонній підґратці, в той же час склоутворююча матриця деформується. Це пояснюється тим, що іонні радіуси катіонів матриці скла та РЗМ значно відрізняються, наприклад: $r(\text{Ge}^{4+}) = 0,044$ нм, $r(\text{As}^{3+}) = 0,069$ нм, $r(\text{Sb}^{3+}) = 0,09$ нм, $r(\text{Nd}^{3+}) = 0,099$ нм та $r(\text{Er}^{3+}) = 0,085$ нм [261].

Люмінесцентні властивості в стеклах на основі сульфідних матриць проявляються лише при низьких температурах (менше 100 К), що суттєво обмежує їх використання в оптоелектронній техніці. Саме тому в склоутворюючу матрицю вводять іони РЗМ, які є оптично активними центрами випромінювання та завдяки переходам в f-оболонці проявляють хороші люмінесцентні властивості.

Системи $\text{Ag}_2\text{S} - \text{As}(\text{Sb})_2\text{S}_3 - \text{GeS}_2$ стали предметом дослідження, внаслідок великих областей склоутворення [243] та можливості змінювати вміст компонентів в широких межах, зберігаючи структуру скла [262, 263]. Активними іонами для легування склоразків були обрані Nd^{3+} та Er^{3+} , оскільки, це добре вивчені модельні іони.

Для дослідження фотолюмінесцентних властивостей був обраний сплав складу 50 мол. % $\text{Ag}_2\text{S} - (48-x)$ мол. % $\text{GeS}_2 - 2$ мол. % $\text{Nd}_2\text{S}_3 - x$ мол. % Er_2S_3 , де $x=1, 2, 3, 4$. Рентгенофазовий аналіз сплавів показав аморфний стан зразків без жодних кристалічних включень (рис. 4.20).

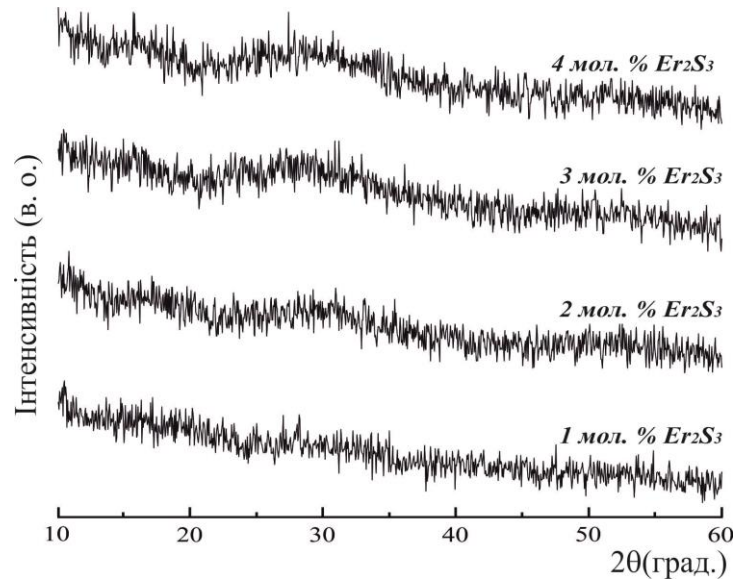


Рис. 4.20. Рентгенівські дифракційні шаблони склол

За допомогою спектральних методів визначено якісний, кількісний склад та досліджено морфологію поверхні скла сплаву 50 мол. % Ag_2S – 44 мол. % GeS_2 – 2 мол. % Nd_2S_3 – 4 мол. % Er_2S_3 , результати дослідження представлено на рис. 4.21-4.22.

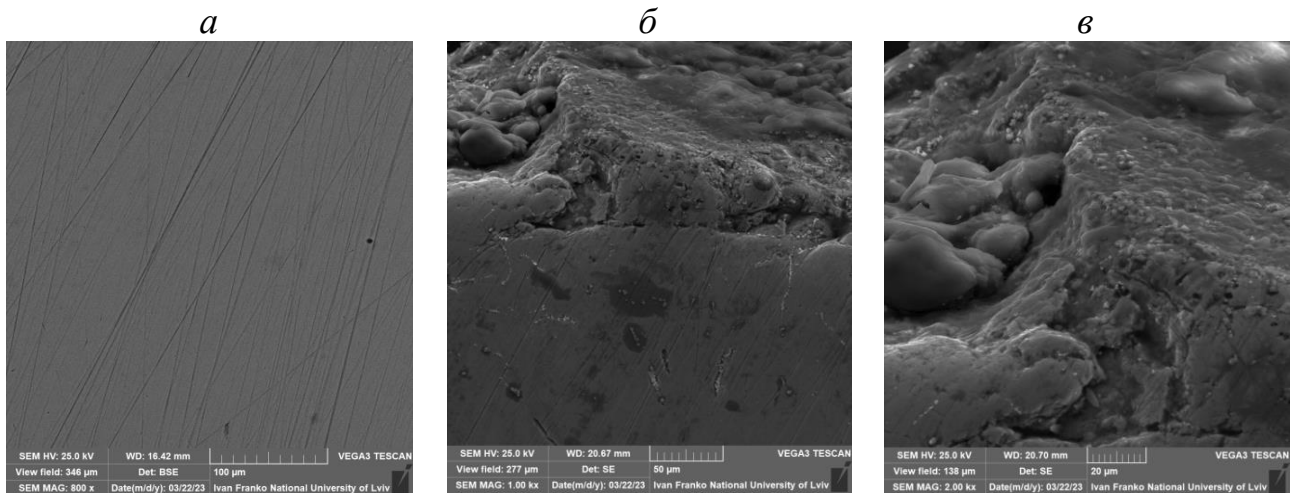


Рис. 4.21. СЕМ-зображення поверхні скла складу 50 мол. % Ag_2S – 44 мол. % GeS_2 – 2 мол. % Nd_2S_3 – 4 мол. % Er_2S_3 при різному збільшенні:
а – 800 х, б – 1.00 кх, в – 2.00 кх

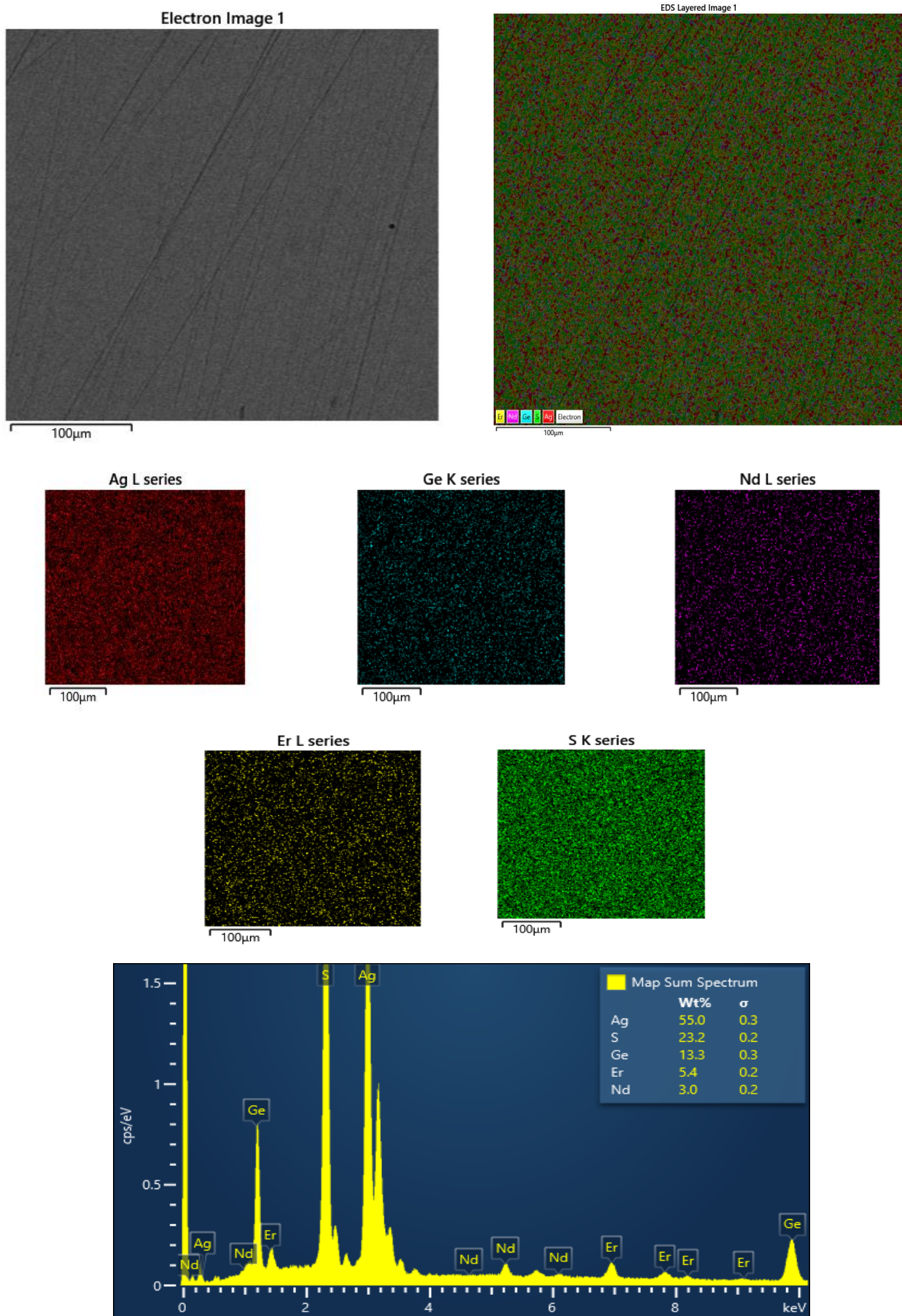


Рис. 4.22. Якісний та кількісний склад склоразетка 50 мол. % Ag_2S – 44 мол. % GeS_2 – 2 мол. % Nd_2S_3 – 4 мол. % Er_2S_3

Дослідження спектрів фотолюмінесценції проводили в інфрачервоному діапазоні 1000-1500 нм за кімнатної температури. Графіки спектральних залежностей ФЛ для склоподібних сплавів подано на рис. 4.23.

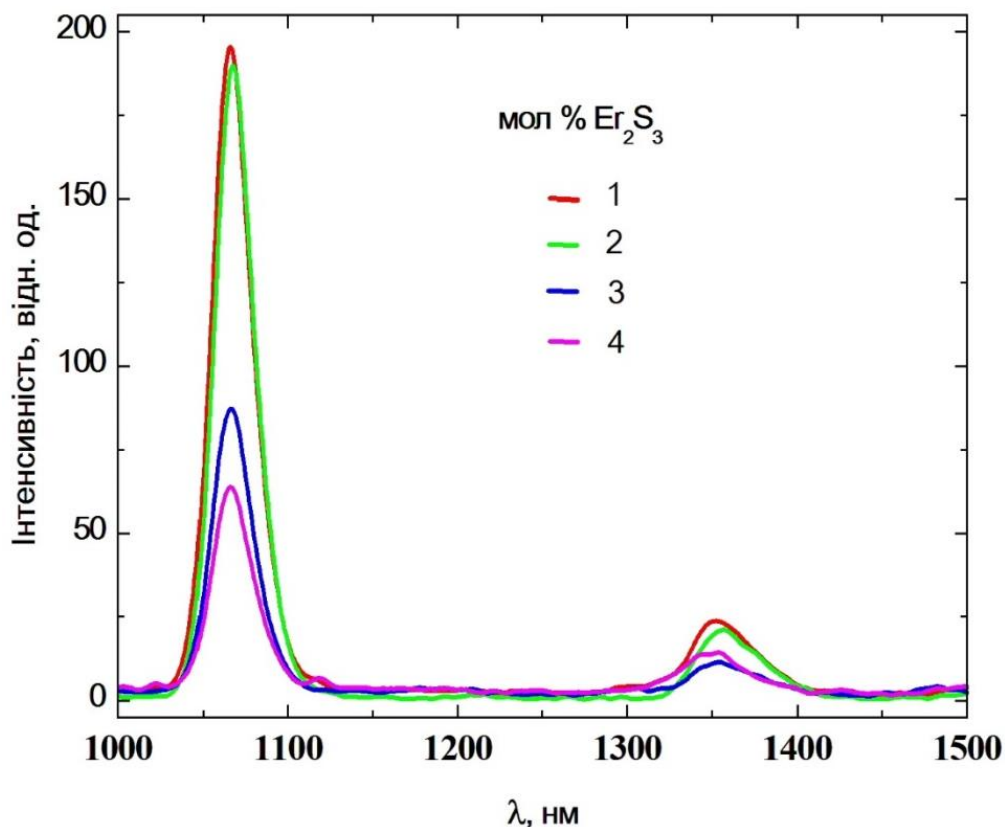


Рис. 4.23. Спектри фотолюмінесценції стекел складу 50 мол. % Ag_2S – (48-х) мол. % GeS_2 – 2 мол. % Nd_2S_3 – х мол. % Er_2S_3 у інфрачервоному діапазоні (цифрами вказано х)

Як бачимо із рис. 4.23, при температурі 300 К спектри характеризуються двома максимумами випромінювання – 1070 та 1350 нм, які відповідають переходам ${}^4\text{F}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{11/2}$ та ${}^4\text{F}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{13/2}$ в іонах Nd^{3+} , відповідно. Зауважимо, що при збільшенні вмісту Er_2S_3 інтенсивність фотолюмінесценції зменшується.

Для дослідження фотолюмінесцентних властивостей нами був обраний сплав складу 20 мол. % Ag_2S – 60 мол. % GeS_2 – (18-у) мол. % Sb_2S_3 , – 2 мол. % Nd_2S_3 – у мол. % Er_2S_3 , де $u=1, 2, 3, 4$. Рентгенофазовим аналізом підтверджено склоподібний стан цих сплавів (рис. 4.24).

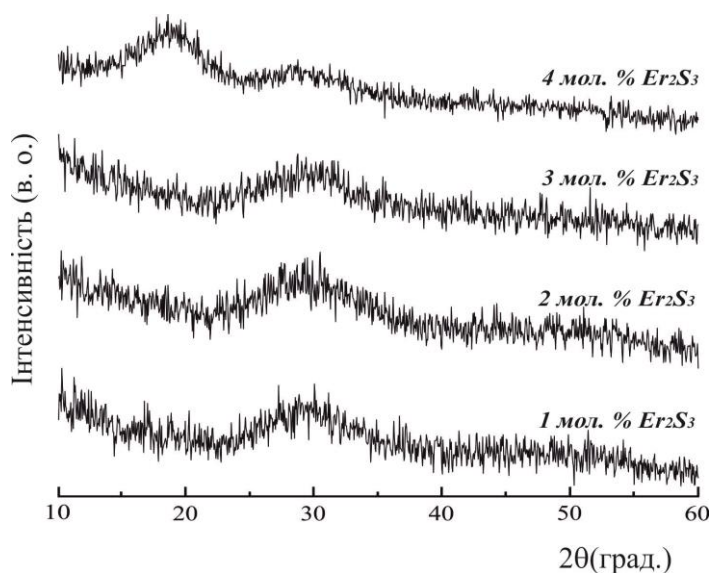


Рис. 4.24. Рентгенівські дифракційні шаблони стекел

Графіки спектральних залежностей фотолюмінесценції для склозразків 20 мол. % Ag_2S – 60 мол. % GeS_2 – (18- y) мол. % Sb_2S_3 , – 2 мол. % Nd_2S_3 – y мол. % Er_2S_3 , де $y=1, 2, 3, 4$ подано на рис. 4.25.

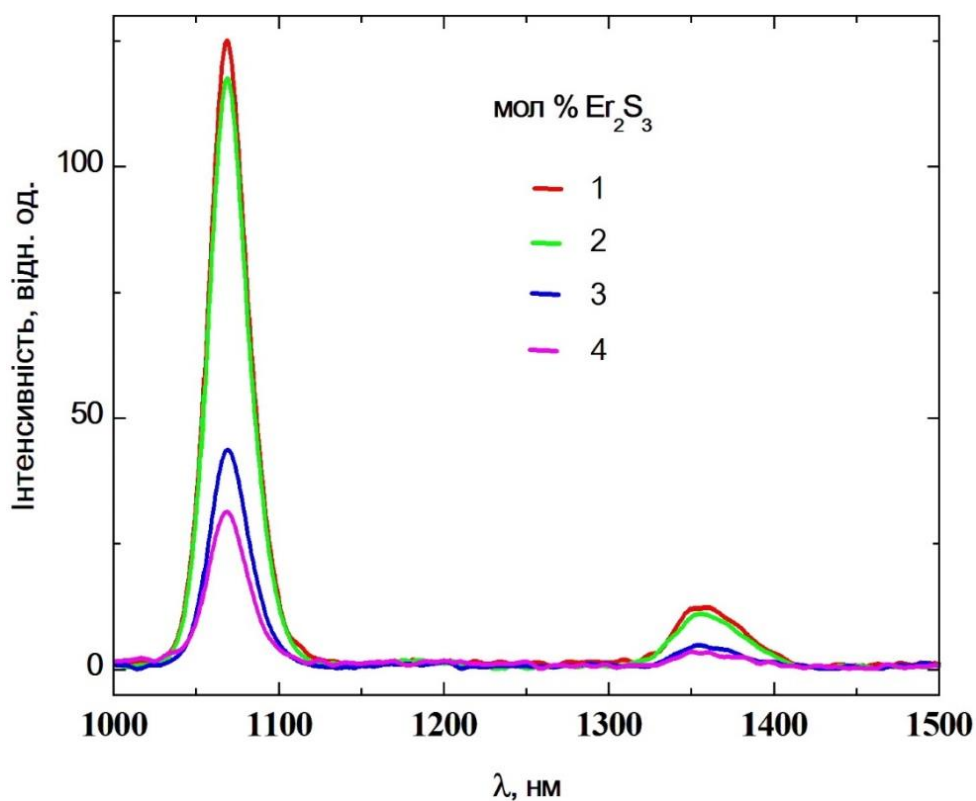


Рис. 4.25. Спектри фотолюмінесценції стекел складу 20 мол. % Ag_2S – 60 мол. % GeS_2 – (18- y) мол. % Sb_2S_3 , – 2 мол. % Nd_2S_3 – y мол. % Er_2S_3 у інфрачервоному діапазоні (цифрами вказано y)

Як видно з графічної залежності при температурі 300 К зафіксовано інтенсивні максимуми 1075 нм та 1350 нм. Як бачимо, інтенсивність фотолюмінесценції зменшується при збільшенні вмісту Er_2S_3 .

Для того, щоб зрозуміти механізм випромінювання в зразках, в яких введено РЗМ, використано діаграму енергетичних переходів в іонах Nd^{3+} (рис. 4.26). При збудженні зразків світлом із довжиною хвилі 805 нм іони Неодиму переходять з стану $^4\text{I}_{9/2}$ в $^4\text{F}_{5/2}$. Після безвипромінювальної релаксації зі стану $^4\text{F}_{5/2}$ в стан $^4\text{F}_{3/2}$ іони Nd^{3+} випромінюють інтенсивну смугу фотолюмінесценції із максимумом довжини хвилі 1070 нм, переходячи в стан $^4\text{I}_{11/2}$. Крім того, перехід іонів зі стану $^4\text{F}_{3/2}$ в стан $^4\text{I}_{13/2}$ супроводжується випромінюванням із довжиною хвилі 1350 нм.

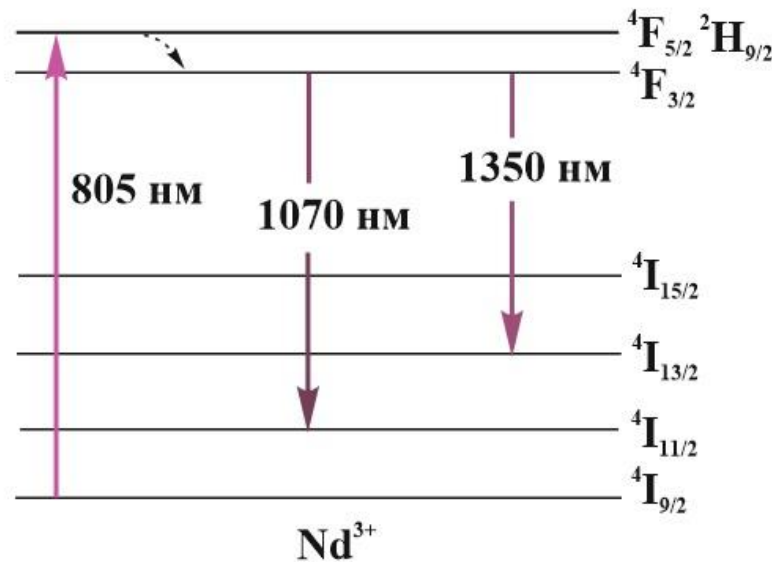
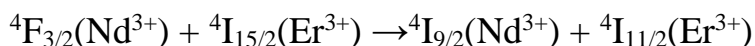


Рис. 4.26. Діаграма енергетичних рівнів в іоні Nd^{3+} .

Зауважимо, що в експериментальних дослідженнях не зафіксовано фотолюмінесценції, яка пов'язана з іонами Er^{3+} . Збільшення вмісту ербію призводить до зменшення інтенсивності смуг фотолюмінесценції, які пов'язані з іонами Nd^{3+} . Це обумовлено тим, що при вищій концентрації ербію сусідні іони Nd^{3+} та Er^{3+} можуть обмінюватись енергією внаслідок меншій відстані між ними. Отже, при збільшенні концентрації ербію відбувається енергетичний трансфер від іонів Nd^{3+} , які знаходяться в стані $^4\text{F}_{3/2}$ до іонів Er^{3+} , що знаходяться в стані $^4\text{I}_{15/2}$. У

результаті такої взаємодії іони ербію переходять в стан ${}^4I_{11/2}$, а іони неодимію в стан ${}^4I_{9/2}$, згідно із формулою:



Відсутність смуг фотолюмінесценції, які пов'язані з іонами ербію в дослідженому спектральному діапазоні, обумовлено домінуванням безвипромінюючих переходів в іонах Er^{3+} в стеклах систем $\text{Ag}_2\text{S} - \text{GeS}_2$ та $\text{Ag}_2\text{S} - \text{GeS}_2 - \text{Sb}_2\text{S}_3$, які леговані неодимом та ербієм.

4.3. Висновки до розділу 4

Області склоутворення в квазіпотрійних системах $\text{Cu}_2\text{S} - \text{GeS}_2 - \text{P}_2\text{S}_5$ та $\text{Cu}_2\text{S} - \text{As}(\text{Sb})_2\text{S}_3 - \text{GeS}_2$ визначені при загартуванні від 1173 К. Як ми і передбачали, області склоутворення в германійвмісних системах прилягають до сторін $\text{GeS}_2 - \text{As}(\text{Sb})_2\text{S}_3$ та $\text{GeS}_2 - \text{P}_2\text{S}_5$ і простягаються в усьому концентраційному інтервалі. Проте, отримати стибій (III) сульфід та фосфор (V) сульфід при загартуванні сплавів від 1173 К в розчин натрій хлориду з подрібненим льодом нам отримати не вдалось, що і було передбачено з огляду літератури. Складність синтезувати Sb_2S_3 в склоподібному стані, на нашу думку, пояснюється тим, що існує велика відмінність у зв'язках і розташуванні між пірамідальними SbS_3 та тетраедричними GeS_4 одиницями. Незважаючи на це, GeS_2 , As_2S_3 , P_2S_5 є склоутворювачами, що є однією з причин широких областей утворення скла. Крім цього, GeS_2 (кристалохімічний аналог однієї з модифікацій SiO_2) має шарувату структуру, що пояснює його високу здатність до склоутворення. Ще однією із причин є положення атомів P, Ge, As, S в Періодичній системі, що визначає майже повну відсутність в склі як іонної, так і металічної складової хімічного зв'язку. Максимальний вміст Cu_2S , який вдалось ввести до складу скла систем $\text{Cu}_2\text{S} - \text{GeS}_2 - \text{P}_2\text{S}_5$ та $\text{Cu}_2\text{S} - \text{As}(\text{Sb})_2\text{S}_3 - \text{GeS}_2$ становить ~10-15 мол. %.

У системах $\text{Cu}_2\text{S} - \text{As}(\text{Sb})_2\text{S}_3 - \text{SnS}_2$ та $\text{Cu}_2\text{S} - \text{SnS}_2 - \text{P}_2\text{S}_5$ області склоутворення значно менші, порівняно з германієвмісними, і зосереджені на перерізах $\text{SnS}_2 - \text{As}(\text{Sb})_2\text{S}_3$ та $\text{SnS}_2 - \text{P}_2\text{S}_5$. На нашу думку, це пов'язано і з природою

металу, і з тим, що отримати SnS_2 та Sb_2S_3 в склоподібному стані складно, хоча їх можна вважати склоутворювачами. У системі $\text{Cu}_2\text{S} - \text{SnS}_2 - \text{As}_2\text{S}_3$ область склоутворення простягається від 75 до 100 мол. % As_2S_3 по перерізу $\text{SnS}_2 - \text{As}_2\text{S}_3$, розширюючись в середину концентраційного трикутника, включаючи при цьому ~15 мол. % Cu_2S . У системах $\text{Cu}_2\text{S} - \text{SnS}_2 - \text{Sb}_2\text{S}_3$ (P_2S_5) на обмежувальних сторонах $\text{SnS}_2 - \text{Sb}_2\text{S}_3$ (P_2S_5) концентраційного трикутника маємо по дві області склоутворення незначної протяжності.

В селеновмісних системах $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{Ge}(\text{Sn})\text{Se}_2 - \text{As}_2\text{Se}_3$ області склоутворення також прилягають до сторони $\text{Ge}(\text{Sn})\text{Se}_2 - \text{As}_2\text{Se}_3$ і для германієвмісної повністю простягається вздовж неї. У системі $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{SnSe}_2 - \text{As}_2\text{Se}_3$, подібно як і в сульфуровмісній, протяжність менша і зосереджена в куті As_2Se_3 .

В аргентумовмісних системах $\text{Ag}_2\text{S} - \text{GeS}_2 - \text{P}_2\text{S}_5$ та $\text{Ag}_2\text{S} - \text{As}(\text{Sb})_2\text{S}_3 - \text{GeS}_2$, на відміну від купрумівмісних, області склоутворення займають майже весь концентраційний трикутник. На нашу думку це пов'язано зі збільшенням ковалентної складової хімічного зв'язку при переході від Cu_2S до Ag_2S .

Область склоутворення в системі $\text{Ag}_2\text{S} - \text{GeS}_2 - \text{P}_2\text{S}_5$, прилягає до квазібінарної системи $\text{GeS}_2 - \text{P}_2\text{S}_5$, як і в купрумівмісній, проте значно розширюється в глибину концентраційного трикутника при вмісті 0-55 мол. % Ag_2S на перерізі $\text{Ag}_2\text{S} - \text{GeS}_2$. Оскільки, отримати фосфор (V) сульфід при вибраному режимі гарту в склоподібному стані складно, то по обмежувальній стороні $\text{Ag}_2\text{S} - \text{P}_2\text{S}_5$ отримали стекла при вмісті 40-70 мол. % Ag_2S . В аналогічній станумовмісній системі область існування скла зосереджена на перерізі $\text{GeS}_2 - \text{P}_2\text{S}_5$, вона є значно меншою.

В системі $\text{Ag}_2\text{S} - \text{As}_2\text{S}_3 - \text{GeS}_2$ область склоутворення має значну протяжність, максимальний вміст Ag_2S , що входить до складу скла у системі становить 70 мол. %. На перерізі $\text{Ag}_2\text{S} - \text{GeS}_2$ в склоподібному стані отримали сполуку еквімолярного складу Ag_2GeS_3 , проте $\text{Ag}_{10}\text{Ge}_3\text{S}_{11}$ в аморфному стані отримати за наведених умов не вдалось. Область склоутворення на обмежувальній стороні $\text{Ag}_2\text{S} - \text{As}_2\text{S}_3$ має більшу протяжність 0-70 мол. % Ag_2S . Область існування скла в аналогічній станумовмісній системі є меншою; при вмісті 30-100 мол. % As_2S_3 практично паралельна до сторони $\text{Ag}_2\text{S} - \text{As}_2\text{S}_3$, вміст SnS_2 при цьому не перевищує 20 мол. %. На нашу думку, це

яснюється тим, що безпосередньо SnS_2 , на відміну від GeS_2 , у склоподібному стані не отримано.

Порівнюючи системи $\text{Ag}_2\text{S} - \text{As}_2\text{S}_3 - \text{Ge}(\text{Sn})\text{S}_2$ та відповідні селеновмісні системи, слід відмітити, що області існування скла відрізняються незначно.

В системі $\text{Ag}_2\text{S} - \text{Sb}_2\text{S}_3 - \text{GeS}_2$, подібно до арсеновмісної, спостерігаємо область склоутворення, яка займає велику частину концентраційного трикутника. В цій системі по перерізу $\text{Ag}_2\text{S} - \text{Sb}_2\text{S}_3$ при вибраному режимі гарту стекла не утворюються. Імовірно, можливість отримання Sb_2S_3 в склоподібному стані пов'язана з особливістю структури сполуки, а саме зі здатністю до зниження КЧ Sb.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

- [1] Погодін А. І., Кохан О. П. Триангуляція квазіпотрійної системи $\text{Cu}_2\text{S} - \text{CuI} - \text{P}_2\text{S}_5$. *Вісник Ужгородського національного університету. Серія Хімія*. 2011. № 26. С. 23–25.
- [2] Рябцев С. В., Завражнов А. Ю., Березин С. С., Родивилов С. В., Турищев С. Ю., Домашевская Э. П.. Получение и характеристика пленочных образцов Cu_2S . *Журнал конденсированные среды и межфазные границы*. 2016 Т. 18, № 4, С. 545–549.
- [3] O'Connell J. P., Haile J. M. *Thermodynamics: Fundamentals for Applications*. Cambridge : Cambridge University Press. 2010. 674 p.
- [4] Pal'yanova G. A., Chudnenko K. V., Zhuravkova T. V. Thermodynamic properties of solid solutions in the system $\text{Ag}_2\text{S} - \text{Ag}_2\text{Se}$. *Thermochimica Acta*. 2014. Vol. 575. P. 90–96.
- [5] Укше Е. А., Букун Н. Г. Твердые электролиты : монографія. Москва : Наука, 1977. 176 с.
- [6] Miyatani S. Ionic Conductivity in Silver Chalcogenides. *Journal of the Physical Society of Japan*. 1981. Vol. 50, № 10. P. 3415–3418.
- [7] Иванов-Шиц А. К., Мурин И. В. Ионика твердого тела : в 2 т. Санкт-Петербург : изд-во С.-Петербур. ун-та, 2000. Т. 1. 616 с.
- [8] Садовников С. И. Чукин А. В. Ремпель А. В. Гусев А. И. Полиморфное превращение в нанокристаллическом сульфиде серебра. *Физика твердого тела*. 2016. Т. 58, вып. 1, С. 32–38.
- [9] Messina S., Nair M. T. S., Nair P. K. Solar cells with Sb_2S_3 absorber films. *Thin Solid Films*. 2009. Vol. 517. P. 2503–2507. DOI:<https://doi.org/10.1016/j.tsf.2008.11.060>.
- [10] Зінченко В. Ф. Взаємодія та оптичні властивості зразків у системі $\text{Sb}_2\text{S}_3 - \text{Ge}$. *Фізика і хімія твердого тіла*. 2014. Т. 15, № 2. С. 366–371.
- [11] Perales F., Lifante G., Agullo-Rueda F., Heras C. de las. Optical and structural properties in the amorphous to polycrystalline transition in Sb_2S_3 thin films. *Journal of Physics D: Applied Physics*. 2007. Vol. 40, № 8. P. 2440–2444. DOI: <https://doi.org/10.1088/0022-3727/40/8/005>

- [12] Blachnik R., Gather B., Andrae E. Ternary chalcogenide systems: The quasiternary system $\text{Ag}_2\text{S}-\text{Cu}_2\text{S}-\text{P}_4\text{S}_{10}$. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. 1991. Vol 37. P. 1289–1298.
- [13] Паюк О., Ліщинський І., Стронський О., Криськов Ц., Губанова А., Прібілова Г., Влочек М. Властивості стекл As_2S_3 легованих марганцем: калориметричні дослідження та раманівська спектроскопія. *Фізика і хімія твердого тіла*. 2011. Т. 12, № 3. С. 594–597.
- [14] Полупроводниковые халькогениды и сплавы на их основе : книга / Абрикосов Н. Х. и др. Москва : Наука, 1975. 219 с.
- [15] Sharma R. C., Chang Y. A. The Ag – S (silver-sulfur) system. *Bulletin of Alloy Phase Diagrams*. 1986. Vol. 7, № 3. P. 263–269.
- [16] Massalski T. B., Joanne L. Murray, Bennett L. H., Baker Hugh. Binary alloy phase diagrams. *American Society for Metals*. 1986. Vol. 1. P. 1110.
- [17] Лякишева Н. П. Диаграммы состояния двойных металлических систем : справочник. Т. 3. Москва : Машиностроение, 2000. 872 с.
- [18] Погодін А. І. Системи $\text{Cu}_2\text{S} - \text{CuBr(I)} - \langle \text{P}_2\text{S}_5 \rangle$: фазові рівноваги, одержання та властивості проміжних фаз : дис. ... канд. хім. наук : 02.00.01. Ужгород, 2016. 178 с.
- [19] Sadovnikov S. I., Gusev A. I., Rempel A. A. Artificial silver sulfide Ag_2S : Crystal structure and particle size in deposited powders. *Superlattices and Microstructures*. 2015. Vol. 83. P. 35–47. DOI:<https://doi.org/10.1016/j.spmi.2015.03.024>.
- [20] Sadovnikov S. I., Gusev A. I., Churkin A. V., Rempel A. A. High-temperature X-ray diffraction and thermal expansion of nanocrystalline and coarse-crystalline acantite α - Ag_2S and argentite β - Ag_2S . *Physical Chemistry Chemical Physics*. 2016. Vol. 18, № 6. P. 4617–4626. DOI:<https://doi.org/10.1039/c5cp07224g>
- [21] Садовников С. И., Гусев А. И., Ремпель А. А. Синтез нанокристаллов сульфида серебра. *Неорганические материалы*. 2015. Т. 51, № 8. С. 759–766.
- [22] Цюнь-хуа Лю, Пашинкин А. С., Новосёлова А. В. Исследование системы германий – сера. *Доклады Академии наук СССР*. 1963. Т. 151, № 6. С. 1335–1336.
- [23] Караханова М. И., Пашинкин А. С., Новоселова А. В. О диаграмме плавкости олово – сера. *Неорганические материалы*. 1966. Т. 2, № 6. С. 991–996.

- [24] Виноградова Г. З. Стеклообразование и фазовые равновесия в халькогенидных системах. Двойные и тройные системы : монография. Москва : Наука, 1984 г. 176 с.
- [25] Forthmann R., Schnider H. Das System Schwefel-Phosphor. *Zeitschrift für Physikalische Chemie*. 1966. № 49. P. 22–37.
- [26] Forthmann R., Schnider H. Das System Schwefel-Phosphor. *Naturwissenschaften*. 1965. Vol. 52, № 13. P. 390–391.
- [27] Evans H. T. The crystal structures of chalcocite and djurleite. *Zeitschrift für Kristallographie*. 1979. Vol. 150. P. 299–320.
- [28] Kashida S., Watanabe N., Hasegawa T., Iida H., Mori M., Savrasov S. Electronic structure of Ag_2S , band calculation and photoelectron spectroscopy. *Solid State Ionics*. 2003. № 158. P. 167–175.
- [29] Blanton T., Misture S., Dontula N., Zdziszynski S. In situ high-temperature X-ray diffraction characterization of silver sulfide, Ag_2S . *Materials Science*. 2011. Vol. 26, № 2. P. 114–116. DOI:<https://doi.org/10.1154/1.3583564>
- [30] Лякишева Н. П. Диаграммы состояния двойных металлических систем : справочник. Т. 1. Москва : Машиностроение, 1996. 992 с.
- [31] Dittmar G., Schäfer H. Die Kristallstruktur von H.T.- GeS_2 . *Acta Crystallographica. Section B*. 1975. № 31. P. 2060–2064.
- [32] Dittmar G., Schäfer H. Die Kristallstruktur von L.T.- GeS_2 . *Acta Crystallographica. Section B*. 1976. Vol. 32, № 4. P. 1188–1192.
- [33] Hazen R. M., Finger L. W. The crystal structures and compressibilities of layer minerals at high pressure. I. SnS_2 , berndtite. *Phase Transition*. 1992. Vol. 38. P. 127–220.
- [34] Guenter J. R., Oswald H. R. Neue polytype Form von Zinn(IV)-sulfid. *Journal of Applied Crystallography*. 1989. Vol. 22. P. 622–623.
- [35] Bayliss P., Nowacki W. Refinement of the crystal structure of stibnite Sb_2S_3 . *Zeitschrift für Kristallographie*. 1972. Vol. 135, № 2. P. 308–315.
- [36] Mullen D. J. E., Nowacki W. Refinement of the crystal structures of realgar AsS and orpiment As_2S_3 . *Phase Transition*. 1992. Vol. 38. P. 127–220.
- [37] Юсибов Ю. А. Алвердиев И. Д. Новые фазы переменного состава в системе $\text{Cu} - \text{Ag} - \text{Ge} - \text{S}$. *Полифункциональные химические материалы и технологии* :

материалы Междунар. науч. конф., м. Томск, 21-22 мая 2015 г. Т.3. Томск, 2015. С. 50–60.

[38] Ahluwalia G. K. Applications of Chalcogenides: S, Se, and Te : book. Switzerland: Springer, 2017. 474 p.

[39] Бабанлы М. Б., Юсибов Ю. А., Абишев В. Т. Трехкомпонентные халькогениды на основе меди и серебра. Баку : Изд-во БГУ, 1993. 342 с.

[40] Hasaka M., Aki T., Morimura T., Kondo S. I. Thermoelectric properties of Cu –Sn – S. *Energy Conversion and Management*. 1997. Vol. 38. P. 855–859.

[41] Kim K. M., Tampo H., Shibata H., Niki S. Growth and characterization of coevaporated Cu_2SnSe_3 thin films for photovoltaic applications. *Thin Solid Films*. 2013. Vol. 536. P. 111–114.

[42] Reshak A. H., Auluck S., Piasecki M., Myronchuk G. L. et al. Absorption and photoconductivity spectra of Ag_2GeS_3 crystal: experiment and theory. *Spectrochimica Acta Part A. Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. 2012. Vol. 93. P. 274–279.

[43] Belandria E., Fernandez B. J. Temperature Dependence of the Optical Absorption of the Ternary Compound Ag_2SnS_3 . *Japanese Journal of Applied Physics*. 2000. Vol. 39. P. 293–295.

[44] Aliyeva Z. M., Bagheri S. M., Aliev Z. S., Alverdiyev I. J., Yusibov Y. A., Babanly M. B. The phase equilibria in the $\text{Ag}_2\text{S} - \text{Ag}_8\text{GeS}_6 - \text{Ag}_8\text{SnS}_6$ system. *Journal of Alloys and Compounds*. 2014. P. 395–400. DOI:<http://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2014.05.112>.

[45] Patsorn Boon-on, Belete Asefa Aragaw, Chun-Yen Lee, Jen-Bin Shic and Ming-Way Lee. Ag_8SnS_6 : a new IR solar absorber material with a near optimal bandgap. *RSC Advances*. 2018. № 8. P. 39470–39476.

[46] Avellaneda D., Nair M. T. S., Nair P. K. Cu_2SnS_3 and Cu_4SnS_4 thin films via chemical deposition for photovoltaic application. *Journal Thermochem. Soc*. 2010. Vol. 158, № 6. P. 346–352.

[47] Fiechter S., Martinez M., Schmidt G. et al. Phase relations and optical properties of semiconducting ternary sulfides in the system Cu – Sn – S. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. 2003. № 64. P. 1859–1862. DOI:10.1016/S00223697(03) 00172-0.

- [48] Adelifard M., Mohamad Mehdi Bagheri Mohagheghi, Eshghi H. Preparation and characterization Cu_2SnS_3 ternary semiconductor nanostructures via the spray pyrolysis technique for photovoltaic applications. *Physica Scripta*. 2012. Vol. 85. № 3. P. 1–2. DOI: 10.1088/0031-8949/85/03/035603
- [49] Hao Guan., Honglie Shen., Chao Gao., Xiancong He. Structural and optical properties of Cu_2SnS_3 and Cu_4SnS_4 thin films by successive ionic layer adsorption and reaction. *Journal of Materials Science Materials in Electronics*. 2012. Vol. 24, № 5. P. 120–124.
- [50] Коваленкер В. А., Малов В. С., Евстигнеева Т. Л., Вяльсов Л. Н. Мохит Cu_2SnS_3 – новый сульфид олова и меди. *Записки ВМО*. 1982. Вып. 1, Ч. 111. С. 110–114.
- [51] Abbasova V. A., Alverdiyev I. J., Mashadiyeva L. F., Yusibov Y. A., Babanly M. B. Phase equilibria in the Cu_8GeSe_6 – Ag_8GeSe_6 system. *Azərbaycan Kimya Jurnalı*. 2017. № 1. S. 30–33.
- [52] Onoda M., Chen X. A., Kato K., Sato A., Wada H. Structure refinement of Cu_8GeS_6 using X-ray diffraction data from a multiple-twinned crystal. *Acta Crystallographica. Section B*. 1999. Vol. 55. P. 721–725.
- [53] Alverdiyev I. J. Refinement of phase diagram in the Cu_2S – GeS_2 system chemical problems. *Journal of Alloys and Compounds*. 2019. № 3. P. 17.
- [54] Кохан О. П. Взаємодія в системах $\text{Ag}_2\text{X}-\text{B}^{\text{IV}}\text{X}_2$ (B^{IV} – Si, Ge, Sn; X – S, Se) і властивості сполук : дис. ... канд. хім. наук : 02.00.01. Ужгород, 1996. 21 с.
- [55] Зотова Т. В., Карагодин Ю. А. Исследование характера фазового равновесия в тройных системах $\text{Cu} - \text{Ge}(\text{Sn}) - \text{S}$ по разрезам $\text{Ge}(\text{Sn})\text{S}_2 - \text{Cu}_2\text{S}$: сб. научн. трудов по проблемам микроэлектроники. Москва: МИЭТ, 1976. С. 174–181.
- [56] Chen X., Onoda M., Wada H., Sato A., Nozaki H., Herbst-Irmer R. Preparation, Electrical Properties, Crystal Structure, and Electronic Structure of Cu_4GeS_4 . *Journal of Solid State Chemistry*. 1999. Vol. 145. P. 204–211.
- [57] Ishii M., Onoda M., Chen Xue-an, Wada H. Vibrational spectra and phase transitions of Cu_8MX_6 (M – Si, Ge; X – S, Se) and Cu_4GeS_4 . *Solid State Ionics*. 2000. Vol. 136. P. 403–407.

- [58] Khanafer M., Rivet J., Flahaut J. Étude du système $\text{Cu}_2\text{S} - \text{GeS}_2$. Surstructure du composé Cu_2GeS_3 . Transition de phases du composé Cu_8GeS_6 . *Bulletin de la Société Chimique de France*. 1973. № 3. P. 859–862.
- [59] Fiorentini Potenza M., Elli M., Cambi L. Solfogermanati cuprozi. *Atti Acad. naz. Lincei-Rend. Sc. fis. mat. e nat.* 1962. Vol. 32, № 2. P. 185–191.
- [60] Babanly M. B., Yusibov Y. A., Abishev V. T. Ternary Chalcogenides Based on Copper and Silver. Baku : BSU Publisher, 1993. 341 p.
- [61] Gorochov O. Les composés Ag_8MX_6 ($\text{M}=\text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}$ et $\text{X}=\text{S}, \text{Se}, \text{Te}$). *Bulletin de la Société Chimique de France*. 1968. Vol. 6. P. 2263–2275.
- [62] Moh G. H. Experimental and Descriptive Ore Mineralogy. The Ag – Sn – S system. *Neues Jahrbuch für Mineralogie Abhandlungen*. 1976. Vol. 128. P. 146–152.
- [63] Салаева З. Ю., Мовсум-заде А. А., Багиров А. И., Скоропанов А. С. Тройная система $\text{Ag}_2\text{S} - \text{GeS}_2 - \text{S}$. *Неорганические материалы*. 1988. Т. 33, № 5. С. 1262–1267.
- [64] Мовсум-заде А. А., Салаева З. Ю., Аллазов М. Р. Тройная система Ag – Ge – S. *Журнал неорганической химии*. 1987. Т. 34, № 9. С. 2324–2330.
- [65] Chbani N., Cai X., Loireau-Lozac'h A. M., Guittard M. Ternaire argent-germanium-sulfure. Quasibinaire disulfure de germanium – sulfure d'argent. Conductivite électrique du verre le plus riche en argent. *Materials Research Bulletin*. 1992. Vol. 27, № 11. P. 1355–1361.
- [66] Nagel A., Range K.-J. Verbindungs bildung im System $\text{Ag}_2\text{S} - \text{GeS}_2 - \text{AgI}$. *Zeitschrift für Naturforschung B*. 1978. Vol. 33. P. 1461–1464.
- [67] Kawaguchi T. Photoinduced surface deposition of Ag on Ag-rich Ag – Ge – S films: Optimal Ag content and film thickness for applications in optical recording devices. *Applied Physics Letters*. 1998. Vol. 72. P. 161–163.
- [68] Gulay L. D., Parasyuk O. V., Romanyuk Y. E. Preparation and crystal structure of the $\text{Cu}_9\text{GeS}_{6-x}$ ($x= 0.579$) compound. *Journal of Alloys and Compounds*. 2002. Vol. 333. P. 109–112.

- [69] Chalbaud L. M., Diaz de Delgado G., Delgado J. M., Mora A. E., Sagredo V. Synthesis and single-crystal structural study of Cu_2GeS_3 . *Materials Research Bulletin*. 1997. Vol. 32, № 10. P. 1371–1376.
- [70] Eulenberger G. Die Kristallstruktur der Tieftemperaturmodifikation von Ag_8GeS_6 . *Monatshefte für Chemie*. 1977. Vol. 108. P. 901–913.
- [71] Жбанков О. Є., Парасюк О. В., Федорчук А. О., Токайчук Я. Є., Олексеюк І. Д. Кристалічні структури сполук Ag_2SiS_3 , $\text{Ag}_{10}\text{Ge}_3\text{S}_{11}$ та Ag_2SnS_3 . *Львівські хімічні читання – 2007* : збірн. наук. праць, м. Львів, 30 трав.-1 черв. 2007 р. Львів, 2007. С. 43.
- [72] Khanafer M., Rivet J., Flahaut J. The phase equilibria the $\text{Cu}_2\text{S} - \text{SnS}_2$ systemes. *Bulletin de la Société Chimique de France*. 1974. № 12. P. 2670–2676.
- [73] Бергер Л. И., Прочухан В. Д. Тройные алмазоподобные полупроводники. Москва : Металлургия, 1968. 150 с.
- [74] Wu D., Knowles C. R., Chang L.Y. Copper-tin sulphides in the system $\text{Cu} - \text{Sn} - \text{S}$. *Miner. Mag.* 1986. Vol. 50, № 6. P. 322–325.
- [75] Olekseyuk I. D., Dudchak I. V., Piskach L. V. Phase equilibria in the $\text{Cu}_2\text{S} - \text{ZnS} - \text{SnS}_2$ system. *Journal of Alloys and Compounds*. 2004. Vol. 368. P. 135–143. DOI:10.1016/j.jallcom.2003.08.084
- [76] Wang N., Fan A. K. An experimental study of the $\text{Ag}_2\text{S} - \text{SnS}_2$ pseudobinary join. *Neues Jahrbuch für Mineralogie*. 1989. Vol. 160. P. 33–36.
- [77] Wang N. New data for Ag_8SnS_6 (canfeildite) and Ag_8GeS_6 (argyrodite). *Neues Jahrbuch für Mineralogie*. 1978. P. 269–272.
- [78] Kitazawa H., Kitakaze A., Sugaki A. Phase relation on the $\text{Ag} - \text{Sn} - \text{S}$ system. *Collected Abstract Mineral. Soc. Japan*. 1985. Vol. 19.
- [79] Nekrasov I. Y., Kulakov M. P., Sokolovskaya Z. D., Chichagov A. V. Phase relations in the tin-silver systems $\text{Ag}_2\text{S} - \text{SnS}$ and $\text{Ag}_2\text{S} - \text{SnS}_2$. *Geochemistry International*. 1976. Vol. 13. P. 23–34.
- [80] Amiel O., Frankel D. C., Wada H. Crystal structure and conductivity of the new superionic conductors $\text{Ag}_4\text{Zr}_3\text{S}_8$ and $\text{Ag}_{3.8}\text{Sn}_3\text{S}_8$. *Journal of Solid State Chemistry*. 1995. Vol. 116. P. 409–421.

- [81] Onoda M., Chen X.-A., Sato A., Wada H. Crystal structure and twinning of monoclinic Cu_2SnS_3 . *Materials Research Bulletin*. 2000. Vol. 35. P. 1563–1570.
- [82] Chen X., Sato A., Wada H., Mieno M. Nozakin. Synthesis, Electrical conductivity and Crystal Structure of $\text{Cu}_4\text{Sn}_7\text{S}_{16}$ and Structure refinement of Cu_2SnS_3 . *Journal of Solid State Chemistry*. 1998. Vol. 139, № 1. P. 144–151. DOI: <https://doi.org/10.1006/jssc.1998.7822>
- [83] Matsumoto Y., Munemura A., Lihora N. Preparation of monoclinic Cu_2SnS_3 , single crystal by chemical vapor transport with Iodine. *Materials Letters*. 2016. Vol. 170. № 1. P. 154–160.
- [84] Jaulmes S., Rivet J., Laruelle P. Cuivre – etain – soufre Cu_4SnS_4 . *Crystallographisssa*. 1997. Vol. 33. P. 540–542.
- [85] Piskach L. V., Parasyuk O. V., Olekseyuk I. D. Interaction of argyrodite family compounds with the chalcogenides of II-b elements. *Journal of Alloys and Compounds*. 2006. Vol. 421, № 1–2. P. 98–104.
- [86] Belandria E., Avila R., Fernández B. J. Sunthesis and characterization of the eernary compound Ag_2SnS_3 . *Japanese Journal of Applied Physics*. 2000. Vol. 39. P. 132–133.
- [87] Fedorchuk A. O., Zhbankov O. Ye., Lakshminarayana G. Synthesis and spectral features of Ag_2SnS_3 crystals. *Materials Chemistry and Physics*. 2012. Vol. 135, № 2–3. P. 249–253.
- [88] Hull S., Berastegui P., Grippa A. Ag^+ diffusion within the rock-salt structured superionic conductor $\text{Ag}_4\text{Sn}_3\text{S}_8$. *Journal of Physics: Condensed Matter*. 2005. Vol. 17. P. 1067–1084.
- [89] Reissig F., Heep B., Panthöfer M., Wood M., Anand S., Snyder G.J., Tremel W. Effect of anion substitution on the structural and transport properties of argyrodites $\text{Cu}_7\text{PSe}_{6-x}\text{S}_x$. *Dalton Transactions*. 2019. Vol. 48. P. 15822–15829. DOI:<https://doi.org/10.1039/C9DT03247A>
- [90] Рудь В. Ю., Рудь Ю. В., Теруков Е. И. Создание и фотоэлектрические свойства поверхностно-барьерных структур $\text{In/p-Ag}_3\text{AsS}_3$. *Физика и техника полупроводников*. 2010. Т. 44, Вып. 8. С. 1059–1063.

- [91] Hulme K. F., Jones O., Davies P. H., Hobden M. V. Synthetic proustite (Ag_3AsS_3): a new crystal for optical mixing. *Applied Physics Letters*. 1967. Vol. 10. P. 113. DOI:<https://doi.org/10.1063/1.1754880>
- [92] O'Hara C., Shorrocks N. M., Whatmore R. W., Jones O. The electromechanical and SAW properties of proustite and pyrargyrite. *Journal of Physics D: Applied Physics*. 1982. Vol. 15, № 7. P. 1289. DOI:10.1088/0022-3727/15/7/024
- [93] Yang S. R., Taylor K. N. R. Temperature dependence of the frequency- dependent negative photoconductivity and photodielectric effects in proustite. *Journal of Applied Physics*. 1990. Vol. 67, № 7. P. 3387–3392. DOI: <https://doi.org/10.1063/1.345350>
- [94] Yang S. R., Taylor K. N. R. Ionic conductivity in single- crystal proustite Ag_3AsS_3 . *Journal of Applied Physics*. 1991. Vol. 69. P. 420. DOI:<https://doi.org/10.1063/1.347733>
- [95] Smitiukh O. V., Marchuk O. V., Kogut Y. M., Yukhymchuk V. O., Mazur N. V., Myronchuk G. L., Ponedelnyk S. M., Cherniushok O. I., Parashchuk T. O., Khyzhun O. Y., Wojciechowski K. T., Fedorchuk A. O. Effect of rare-earth doping on the structural and optical properties of the Ag_3AsS_3 crystals. *Optical and Quantum Electronics*. 2022. Vol. 54, № 224. P. 1–20. DOI:<https://doi.org/10.21203/rs.3.rs-1110762/v1>
- [96] Andrae H., Blachnik R. Metal sulphide–tetrphosphorusdekasulphide phase diagrams. *Journal of Alloys and Compounds*. 1992. Vol. 189. P. 209–215.
- [97] Галаговец И. В., Поторий М. В. Фазовые равновесия и получение монокристаллов соединений, образующихся в системах $\text{Sb}_2(\text{Bi}_2)\text{S}_3\text{--P}_2\text{S}_5$ и $\text{Cu}_2\text{S--P}_2\text{S}_5$. Получение и свойства сложных полупроводниковых халькогенидов : тематический науч.-техн.сб. Киев: УМК ВО, 1991. С. 51–56.
- [98] Nitsche R., Wild P. Crystal growth of metal phosphorus – sulfure compounds by vapor transport. *Materials Research Bulletin*. 1970. Vol. 5. P. 419–424.
- [99] Pfitzner A., Reiser S. Refinement of the crystal structures of Cu_3PS_4 and Cu_3SbS_4 and a comment on normal tetrahedral structures. *Zeitschrift für Kristallographie*. 2002. № 217. P. 51–54.
- [100] Blachnik R., Wickel U. Phasenbeziehungen im System Ag--As--S und thermochemisches Verhalten von Ag_7MX_6 -Verbindungen ($\text{M} = \text{P, As, Sb}$; $\text{X} = \text{S, Se}$).

- Zeitschrift für Naturforschung B.* 1980. Vol. 35 b. P. 1268–1271.
DOI:<https://doi.org/10.1515/znb-1980-1019>
- [101] Kuhs W. F., Nitsche R., Scheunemann K. The argyrodites – A new family of the tetrahedrally close-packed structures. *Materials Research Bulletin.* 1979. Vol. 14, № 2. P. 241–248. DOI: 10.1016/0025-5408(79)90125-9
- [102] Toffoli P., Khodadad P., Rodier N. Structure du tetrathiomonophosphate(V) heptathiodiphosphate(V) d'argent. *Acta Crystallographica B.* 1982. Vol. 38. P. 2374–2378. DOI:<https://doi.org/10.1107/S0567740882008838>
- [103] Toffoli P., Khodadad P., Rodier N. Structure Cristalline du Pyrothiophosphate d'Argent, $\text{Ag}_4\text{P}_2\text{S}_7$. *Acta Crystallographica B.* 1977. Vol. 33. P. 1492–1494.
- [104] Toffoli P., Khodadad P., Rodier N. Structure Cristalline de l'Hexathioclimetaphosphate d'Argent, $\text{Ag}_2\text{P}_2\text{S}_6$. *Acta Crystallographica B.* 1978. Vol. 34. P. 3561–3564.
- [105] Rikel M., Harmelin M., Prince A. The Arsenic–Copper–Sulfur System. *Ternary Alloys.* 1994. Vol. 11. P. 109–127.
- [106] Raghavan V. As–Cu–Fe–S (Arsenic–Copper–Iron–Sulfur). *Journal of Phase Equilibria and Diffusion.* 2004. Vol. 25, № 5. P. 455–457.
- [107] Klymuk T. L., Olekseyuk I. D., Mazurets I. I. The $\text{Ag}_2\text{S} - \text{Ga}_2\text{S}_3 - \text{As}_2\text{S}_3$ system. *Chemistry of Metals and Alloys.* 2015. Vol. 8. P. 22–26.
- [108] Копылов Н. И., Каминский Ю. Д. Мышьяк : монографія. Новосибирск : Сиб. унив., 2004. 367 с.
- [109] Исабаев С. М., Кузгибекова Х. М., Мильке Э. Г. Вывод мышьяка в нетоксичной форме из медно-мышьяковистого шлама. *Комплексное использование минерального сырья.* 1982. № 7. С. 74–76.
- [110] Weil R., Hocart R. The crystal structure of lautite. *Comptes rendus de l'Académie des Sciences.* 1939. Vol. 209. P. 444–448.
- [111] Cambi L., Elli M. Processi idrotermali, sintesi di solfosali da ossidi di metalli e metalloidi, nota II – cuprosolfoantimoniti. *La Chimica E L'Industria.* 1965. Vol. 47. № 2. P. 136–147.

- [112] Maske S., Skinner B. J. Studies of the sulfosalts of copper I. Phase and phase relations in the system Cu–As–S. *Economic Geology*. 1971. Vol. 66. P. 901–918.
- [113] Kurz G., Blachnik R. New aspects of the system Cu–As–S. *Journal of the Less-common Metals*. 1989. Vol. 155. P. 1–8.
- [114] Makovicki E., Skinner B. J. Studies of the sulfosalts of copper. IV. Structure and twinning of sinnerite, $\text{Cu}_6\text{As}_4\text{S}_9$. *American Mineralogist*. 1975. Vol. 60. P. 998–1012.
- [115] Wehmeier F. H., Laudise R. A., Shiever J. W. The system $\text{Ag}_2\text{S} - \text{As}_2\text{S}_3$ and growth of crystals of proustite, smithite and pyrargyrite. *Materials Research Bulletin*. 1968. Vol. 3. P. 767–778.
- [116] Фазові рівноваги в системі $\text{Ag}_2\text{S} - \text{As}_2\text{S}_3$. Сучасні проблеми хімії: зб. тез доп. XIII Всеукр. конф. з між нар. участю студ. та аспір. (Київ, 25-27 квітня 2012р.). Київ. нац. ун-т ім.Т.Шевченка, Укр.хім.т-во ім.Д.І.Менделєєва. К.: Київ. нац. ун-т ім.Т.Шевченка, 2012. 223 с.
- [117] Harker D. The application of the three-dimensional patterson method and the crystal structures of proustite, Ag_3AsS_3 and pyrargyrite, Ag_3SbS_3 . *Journal of Chemical Physics*. 1936. Vol. 4. P. 381–390.
- [118] Hellner E., Burzlaff H. Die Struktur des Smithits AgAsS_2 . *Naturwissenschaften*. 1964. Vol. 51, № 2. P. 35–36.
- [119] Edenharter A., Koto K., Nowacki W. Ueber pearceit, polybasit und binnit. *Neues Jahrbuch für Mineralogie*. 1971. P. 337–341.
- [120] Rosenstingl J, Pertlik F. Neuberechnung der Kristallstruktur von natuerlichem und synthetischem monoklinen Ag_3AsS_3 nebst einer Diskussion zur Symmetrie. *Mitteilungen der Oesterreichischen Mineralogischen Gesellschaft*. 1993. № 138. P. 9–15.
- [121] Allen S. Phase transitions in proustite: I structural studies. *Phase Transition*. 1985. Vol. 6, № 1. P. 1–24. DOI:10.1080/01411598508219887
- [122] Matsumoto T., Nowacki W. The crystal structure of trechmannite, AgAsS_2 . *Zeitschrift für Kristallographie, Kristallgeometrie, Kristallphysik, Kristallchemie*. 1969. № 129. P. 163–177.
- [123] Бабанлы Н.Б. Фазовые равновесия и термодинамические свойства систем Cu – Ge(Sb) – халькоген : автореф. дис. ... канд. хим. наук : 02.00.01. Баку, 1991. 23с.

- [124] Bryndzia L. T., Kleppa O. J. High-temperature reaction calorimetry of solid and liquid phases in the quasi-binary system $\text{Ag}_2\text{S} - \text{Sb}_2\text{S}_3$. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 1989. Vol. 52. P. 67–176.
- [125] Абдуллаев Г. Б., Мальсагов А. У., Глазов В. М. Диаграмма состояния системы $\text{Cu}_2\text{S} - \text{Sb}_2\text{S}_3$. *Известия АН СССР. Неорганические материалы*. 1968. Vol. 4, № 6. С. 1233–1235.
- [126] Ильяшева Н. А. Диаграмма состояния системы $\text{Cu}_2\text{S} - \text{Sb}_2\text{S}_3$. *Известия АН СССР. Неорган. материалы*. 1973. Vol. 9, № 10. С. 1677–1679.
- [127] Bryndzia L. T., Davis A. M. Liquidus phase relations on the quasi-binary join $\text{Cu}_2\text{S} - \text{Sb}_2\text{S}_3$. Implications for the formation of tetrahedrite and skinnerite. *American Mineralogist*. 1989. Vol. 74. P. 236–242.
- [128] Кулиев Р. А., Крестовников А. Н., Глазов В. М. Синтез и термодинамические свойства сплавов системы $\text{Cu}_2\text{S} - \text{Sb}_2\text{S}_3$. *Журнал физической химии*. 1969. Т. 43, № 12. С. 3063–3066.
- [129] Головей М. Н., Ткаченко В. В., Риган В. Ю. и др. Система $\text{Cu}_2\text{S} - \text{Sb}_2\text{S}_3$. *Известия АН СССР. Неорганические материалы*. 1990. Vol. 26, № 11. С. 4850–4854.
- [130] Ковалева И. С., Попова Л. Д., Гендлер Ф. М., Лужная Н. П. Области существования прустита и пираргирита в тройных системах. *Известия АН СССР. Неорганические материалы*. 1970. Vol. 6, № 7. С. 1345–1346.
- [131] Keighin C. W., Honea R. M. The System $\text{Ag} - \text{Sb} - \text{S}$ from 600°C to 200°C . *Mineralium Deposita*. 1969. Vol. 4. P. 153–171.
- [132] Hall H. T. The systems $\text{Ag} - \text{Sb} - \text{S}$, $\text{Ag} - \text{As} - \text{S}$, and $\text{Ag} - \text{Bi} - \text{S}$: Phase relations and mineralogical significance : thesis. Brown University, 1966. 172 p.
- [133] Попова Л. Д., Воинова Л. Г., Лужная Н. П., Ковалева И. С., Базакуца В. А. О некоторых свойствах синтетического пираргирита Ag_3SbS_3 . *Известия АН СССР. Неорганические материалы*. 1971. Vol. 7. P. 317–318.
- [134] Golovey M. I., Gurzan M. I., Olexeyuk I. D., Rez I. S., Voroshilov Yu. V., Roman I. Yu. Preparation and Some Physical-Chemical Properties of Synthetic Pyrargyrite Single Crystals. *Krist. Tech.* 1973. Vol. 8. P. 453–456.

- [135] Chang L. L. Y. Dimorphic Relations in Ag_3SbS_3 . *American Mineralogist*. 1963. Vol. 48. P. 429–432.
- [136] Walenta K. Cuboargyrit, ein neues Silbermineral aus dem Schwarzwald. *Lapis*. 1998. Vol. 23, № 11. P. 21–23.
- [137] Bohac P., Orliukas A., Gäumann A., Girgis K. Phase Transitions in AgSbS_2 Crystals. *Helvetica Physica Acta*. 1977. Vol. 50. P. 853–856.
- [138] Koh J., Itagaki K. Measurements of thermodynamic quantities for molten $\text{Ag}_2\text{S} - \text{Sb}_2\text{S}_3$ and $\text{Cu}_2\text{S} - \text{Ni}_3\text{S}_2$ systems by quantitative thermodynamic analysis. *Transactions of the Japan Institute of Metals*. 1984. Vol. 25, № 5. P. 367–373.
- [139] Висков В. С., Ковалева И. С., Токбаева К., Антонова Л. И., Фазовые переходы в $\alpha\text{-AgSbS}_2$. *Известия АН СССР. Неорганические материалы*. 1975. Т. 11, № 10. С. 1879–1881.
- [140] Makovicky E, Balic-Zunic T. The crystal structure of skinnerite, $\text{P2}_1/\text{c} - \text{Cu}_3\text{SbS}_3$, from powder data. *Canadian Mineralogist*. 1995. Vol. 33. P. 655–663.
- [141] Machatschki F. Praezisionsmessungwn der Gitterkonstanten verschiedener Fahlerze. Formel und Struktur derselben. *Zeitschrift für Kristallographie, Kristallgeometrie, Kristallphysik, Kristallchemie*. 1928. № 68. P. 204–222.
- [142] Hoffmann W. Strukturelle und morphologische zusammenhaenge bei erzen vom formeltyp ABC_2 . *Zeitschrift für Kristallographie*. 1932. Vol. 84. P. 177–203.
- [143] Smith J. V., Pluth J. J., Han S. Crystal structure refinement of miargyrite AgSbS_2 . *Mineralogical Magazine*. 1997. Vol. 61. P. 671–675.
- [144] Tokbaeva K. A., Kovaleva I. S., Antonova L. I., Luzhnaya N. P. Reaction between AgAsS_2 and AgSbS_2 . *Inorganic Materials*. 1975. Vol. 11. P. 1119–1120.
- [145] Ribar B, Nowacki W. Die Kristallstruktur von Stephanit. *Acta Crystallographica B*. 1970. № 26. P. 201–207.
- [146] Kutoglu A. Die Struktur des Pyrostitpnits (Feuerblende) Ag_3SbS_3 . *Neues Jahrbuch für Mineralogie*. 1968. № 4. P. 145–160.
- [147] Wattenberg U., Hellner E. E. Proustit und Pyrargyrit. Parameterverfeinerung und Strukturbeschreibung. *Neues Jahrbuch für Mineralogie*. 1966. P. 181–184.

- [148] Vinogradova G. Z., Maysashvili N. G. Phase diagram of the $\text{GeS}_2\text{-P}_4\text{S}_{10}$ system. *Zhurn.neorgan.khimii*. 1979. Vol. 24, № 4. P. 1067.
- [149] Поторий М. В., Приц И. П., Ворошилов Ю. В. Характер образования гексатио (селено) гиподифосфатов олова и свинца и выращивание их монокристаллов. *Неорганические материалы*. 1990. Т. 26, № 11. С. 2363–2366.
- [150] Ворошилов Ю. В., Поторий М. В., Приц И. П., Ковач А. П. Тройная система Sn-P-S . Украинский химический журнал. 1992. Т. 58, № 3. С. 216–219.
- [151] Приц І. П., Сідей В. І., Милян П. М., Погодін А. І. Дослідження концентраційних меж області гомогенності фази $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ у потрійній системі Sn-P-S . *Науковий вісник Ужгородського університету. Серія «Хімія»*. 2011. Вип. 2, № 26. С. 41–43.
- [152] Vlokh R. O., Vysochanskii Yu. M., Grabar A. A., Kityk A. V., Slivka V. Yu. Electroopticeffectin $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ ferroelectrics. *Izv. Akad. Nauk SSSR. Ser. Neorg. Mater.* 1991. V. 27. P. 689–692.
- [153] Mys O., Martynyuk-Lototska I., Grabar A., Vysochanskii Yu., Vlokh R. Piezooptic coefficients and acoustic wave velocities in $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ crystals. *Ukrainian Journal of Physical Optics*. 2006. Vol. 7. P. 124–128. DOI:10.3116/16091833/ 7/3/124/2006
- [154] Jazbinsek M., Montemezzani G., Gunter P., Grabar A. A., Stoika I. M., Vysochanskii Yu. M. Fast near-infrared self-pumped phase conjugation with photorefractive $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$. *Journal of the Optical Society of America*. 2003. Vol. 20. P. 1241–1256.
- [155] Малаховська-Росоха Т. О., Кохан О. П., Погодін А. І., Севрюков Д. В., Макауз І. І. Фазові рівноваги в системах на основі тернарної сполуки $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$. *Науковий вісник Ужгородського університету. Серія «Хімія»*. 2012. Вип. 1, № 27. С. 15–18.
- [156] Химинець О. В., Баранова Л. П. Цигика В. В., Добош М. В., Химинець В. В. Взаимодействие и процессы стеклообразования в системе $\text{GeS}_2\text{-As}_2\text{S}_3$. *Журнал неорганической химии*. 1988. Вып. 33, № 6, 1541–1545.
- [157] Tomashyk V. Ternary Alloys Based on IV-VI and IV-VI₂ Semiconductors. United Kingdom, 2022. 382 p. DOI: <https://doi.org/10.1201/9781003123507>

- [158] From Rustamov P. G. Phase diagram of the $\text{SnS}_2 - \text{Sb}_2\text{S}_3$ system. *Doklady Akademii Nauk SSSR*. 1987. Vol. 43, № 1. P. 42.
- [159] Мамедов Ш. Г. Фазовые равновесия в системе $\text{Cu}_2\text{SnS}_3 - \text{Cu}_3\text{SbS}_3$. *Вестник Томского государственного университета. Химия*. 2019. № 15. С. 26–35. DOI: 10.17223/24135542/15/3
- [160] Мамедов Ш. Г. Фазообразование в системе $\text{Cu}_2\text{SnS}_3 - \text{Sb}_2\text{S}_3$. *Вестник Томского государственного университета. Химия*. 2020. № 18. С. 18–26. DOI: 10.17223/24135542/18/2
- [161] Мамедов Ш. Г., Исмаилова Р. А., Аждарова Д. С. Исследование сплавов системы $\text{Ag}_2\text{GeS}_3 - \text{Sb}_2\text{S}_3$. *Вестник Томского государственного университета. Химия*. 2021. № 23. С. 30–39. DOI: <https://doi.org/10.17223/24135542/23/3>.
- [162] Мамедов Ш. Г. Квазибинарный разрез $\text{Ag}_2\text{SnS}_3 - \text{Sb}_2\text{S}_3$. *Известия Саратовского университета. Серия Химия. Биология. Экология*. 2020. Т. 20, Вып. 1. С. 49–54. DOI: <https://doi.org/10.18500/1816-9775-2020-20-1-49-54>
- [163] Mammadov Sh. H., Mammadov A. N., Kurbanova R. C. Quasi-Binary Section $\text{Ag}_2\text{SnS}_3 - \text{AgSbS}_2$. *Russian Journal of Inorganic Chemistry*. 2020. Vol. 65. P. 217–221. DOI: 10.1134/S003602362001012X
- [164] Klymovych O., Ivashchenko I., Olekseyuk I., Zmiy O., Lavrynyuk Z. Quasi-ternary system $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{GeSe}_2 - \text{As}_2\text{Se}_3$. *Journal of Phase Equilibria and Diffusion*. 2020. Vol. 41, № 2. P. 157–163.
- [165] Климович О. С., Иващенко І. А., Олексеюк І. Д., Змії О. Ф. Фазові рівноваги у квазіпотрійній системі $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{SnSe}_2 - \text{As}_2\text{Se}_3$. *Вісник Одеського національного університету. Серія «Хімія»*. 2020. Т. 25, № 1. С. 31–42.
- [166] Остап'юк Т. А., Змії О. Ф., Олексеюк І. Д. Фазові рівноваги у квазіпотрійній системі $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{GeSe}_2 - \text{Sb}_2\text{Se}_3$. *Науковий вісник Волинського національного університету ім. Лесі Українки. Серія «Хімія»*. 2009. Вип. 24. С. 23–28.
- [167] Ostapyuk T. A., Yermiychuk I.M., Zmiy O. F., Olekseyuk I. D. Phase equilibria in the quasiternary system $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{SnSe}_2 - \text{Sb}_2\text{Se}_3$. *Chemistry of Metals and Alloys*. 2009. Vol. 2. P. 164–169.

- [168] Kupich O., Zmiy O., Olekseyuk I. The $\text{Ag}_2\text{Se} - \text{GeSe}_2 - \text{As}_2\text{Se}_3$ system. *Chemistry of Intermetallic Compounds* : collected Abstracts of the XIV Internat. Conf. on Crystal, Lviv, 20-24 Sept. 2005. Lviv, 2005. P. 54.
- [169] Zmiy O. F., Gulay L. D., Ostapyuk T. A., Klymovych O. S. Interaction of the components in the $\text{Ag}_2\text{Se} - \text{SnSe}_2 - \text{As}_2\text{Se}_3$ system. *Chemistry of Metals and Alloys*. 2008. Vol. 1. P.115–119. DOI:<https://doi.org/10.30970/cma1.0040>
- [170] Олексеюк І. Д., Остап'юк Т. А., Юхимук Т. В., Змії О. Ф. Фазові рівноваги на ізотермічному перерізі при 570 К у системах $\text{Ag}_2\text{Se} - \text{Ge}(\text{Sn})\text{Se}_2 - \text{Sb}_2\text{Se}_3$. *Науковий вісник Волинського національного університету ім. Лесі Українки. Серія «Хімія»*. 2009. Вип. 29. С. 35–40.
- [171] Шевельков А. В. Химический аспект в создании термоэлектрических материалов. *Успехи химии*. 2008. Вып. 77, № 1. С. 3–21.
- [172] Barchiy I., Tovt V., Piasecki M., Fedorchuk A., Pogodin A., Filep M., Stercho I. $\text{Tl}_2\text{Se}-\text{TlInSe}_2-\text{Tl}_4\text{P}_2\text{Se}_6$ Quasiternary System. *Physical Chemistry*. 2019. Vol. 85, № 2. P. 101–110. DOI:<https://doi.org/10.33609/0041-6045.85.2.2019.101-110>
- [173] Barchij I. E., Sabov M. Yu, El-Naggar A. M., Alzayed N. S., Albassam A. A., Fedorchuk A. O., Kityk I. V. Tl_4SnS_3 , Tl_4SnSe_3 and Tl_4SnTe_3 crystals as novel IR induced optoelectronic materials. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*. 2016. Vol. 27, № 4. P. 3901–3905.
- [174] Reshak A. H., Alahmed Z. A., Barchij I., Sabov M., Plucinski K. J., Kityk I. V., Fedorchuk A. O. The influence of replacing Se by Te on electronic structure and optical properties of Tl_4PbX_3 (X=Se or Te): experimental and theoretical investigations. *RSC Advances*. 2015. Vol. 124, № 5, P. 102173–102181. DOI:<https://doi.org/10.1039/C5RA20956K>
- [175] Бокий Г. Б. Кристаллохимия : книга изд. 3, перераб. и дополн. Москва : Наука, 1971. 400 с.
- [176] Вайнштейн В. Б., Инденбом Л. М., Фридкин В. М. Современная кристаллография : книга. Т. 2. Москва : Наука, 1979. 360 с.
- [177] Невпорядковані системи та квазікристали : навч. посіб. / Боровий М. О., Каленик О. О., Куницький Ю. А., Цареградська Т. Л. Київ : Інтерсервіс, 2014. 228 с.

- [178] Стронський О. В., Тельбіз Г. М., Олексенко П. Ф. Властивості і застосування халькогенідних стекол. *Оптоелектроника и полупроводниковая техника*. 2013. Вып. 48. С. 30–53.
- [179] Байдаков Л. А., Блинов Л. Н. О корреляции между атомно-структурными характеристиками расплавов и их способностью к стеклообразованию. *Физика и химия стекла*. 1987. Т. 13, № 3. С. 340–345.
- [180] Аморфные полупроводники / М. Бродский и др.; под ред. М. Бродски. Москва : Мир, 1982. 416 с.
- [181] Фельц А. Аморфные и стеклообразные неорганические твердые тела. Москва, 1986. 556 с.
- [182] Thorpe M. F., Cai Y. *Mechanical and vibrational properties of networks structures. Journal of Non-Crystalline Solids*. 1989. Vol. 114. P. 19–24.
- [183] Петров В. В., Крючин А. А., Рубиш В. М. Материалы перспективных оптоэлектронных устройств. Киев : Наукова думка, 2012. 336 с.
- [184] Везер Ван. Фосфор и его соединения. Москва: изд-во иностр. л-ры, 1962. 687 с.
- [185] Imaoka M., Yamazaki T. Chalcogenide glass of the GeS₂ system. *Seison Kenkyu*. 1967. Vol. 19, № 9. P. 261–262.
- [186] Hilton A. R., Jones C. E., Brau M. New high temperature infrared transmitting glasses: II. *Infrared Physics and Technology*. 1962. Vol. 4, № 3. P. 213–221.
- [187] Kawamoto Y., Tsuchihashi S. Glass-forming regions and structure of glasses in the system Ge–S. *Journal of the American Ceramic Society*. 1969. Vol. 52, № 11. P. 626–627.
- [188] Блецкан Д. И., Герасименко В. С., Сичка М. Ю. Оптические свойства стекол GeS_x. *Физика твердого тела*. 1967. Т. 10, № 10. С. 3160–3162.
- [189] Bletskan D. I. Glass formation in binary and ternary chalcogenide Systems. *Chalcogenide Letters*. 2006. Vol. 3, № 11. P. 81–119.
- [190] Шемет В. Я., Садовська Ю. В.. Халькогеніди у сучасному матеріалознавстві. *Міжвузівський збірник «Наукові нотатки»*. 2014. Вип. 44.
- [191] Ayiriveetil A., Sabapathy T., Ajoy K. Kar, Asokan S. Photosensitivity study of GeS₂ chalcogenide glass under femtosecond laser pulses irradiation. *International Conference*

on *Optical and Photonic Engineering* : conf. mater., Singapore, 17 July 2015. Singapore, 2015. DOI:<https://doi.org/10.1117/12.2189653>

[192] Specker H. Anorganische Hochpolymere. *Angewandte Chemie*. 1953. Vol. 65, № 11. P. 299–303. DOI:<https://doi.org/10.1002/ange.19530651106>

[193] Heyder F., Linke D. Zur Glas bildung in den system Phosphor – Selen und Phosphor – Schwefel. *Zeitschrift für Physikalische Chemie*. 1973. Vol. 13, № 12. S. 480–482.

[194] Венгер Е. Ф., Мельничук А. В., Стронский А. В. Фотостимулированные процессы в халькогенидных стеклообразных полупроводниках и их практическое применение. Київ: Академперіодика, 2007. 283 с.

[195] Bernstein G. H., Liu W. P., Khawaja Y. N., Kozickiand M. N., Kerry D. K. High Resolution electron beam lithography with negative an dinorganic resists. *Journal of Vacuum Science and Technology*. 1998. Vol. 6, № 6. P. 2298–2307.

[196] Flaschen S. S., Pearson A. D., Northover W. R. Low-melting inorganic glasses with high melt fluidities below 400°. *Journal of the American Ceramic Society*. 1959. Vol. 42, № 9. P. 450.

[197] Мюллер Р. Л., Байдаков Л. А., Борисова З. У. Опыт исследования электропроводности системы мышьяк – сера в стеклообразном состоянии. *Вестн. ЛГУ. Физика и химия*. 1969. Вып. 4, № 22. С. 77–89.

[198] Выноградова Г. З., Дембовський С. А. Исследование области стеклообразования в системе S – As. *Изв. АН СССР. Неорганические материалы*. 1965. Т. 1, № 10. С. 1838–1844.

[199] Толмачев И. Д., Стронский А. В. Оптические нелинейности в халькогенидных стеклообразных полупроводниках (обзор). *Оптоэлектроника и полупроводниковая техника*. 2010. Вып. 45. С. 27–48.

[200] Frerichs R. New optical glasses with good transparency in the infrared. *Journal of the Optical Society of America*. 1953. Vol. 43. P. 1153–1154.

[201] Дембовський С. А. Исследование в области химии халькогенидных стеклообразующих соединений и систем на их основе : автореф. дис. ... д-ра хим. наук : 02.00.00. Москва, 1971. 65 с.

- [202] Карякин Ю. В., Ангелов И. И. Чистые химические вещества : практ. руководст. Москва : Химия, 1974. 409 с.
- [203] Мелех Б. Т., Маслова З. В., Аблова М. С. и др. Стеклообразный сульфид сурьмы и некоторые его свойства. *Физика и химия стекла*. 1976. Т. 2, № 2. С. 189–190.
- [204] Takebe H., Hirakawa T., Ichiki T., Morinaga K. Thermal Stability and Structure of Ge – Sb – S Glasses. *Journal of the Ceramic Society of Japan*. 2003. Vol. 111, № 1296. P. 572–575. DOI:<https://doi.org/10.2109/jcersj.111.572>
- [205] Климук Т. Л., Мазурець І. І., Олексеюк І. Д. Область склоутворення в системах $\text{Ag}_2\text{S} - \text{Ga}_2\text{S}_3 - \text{P}_2\text{S}_5$ та $\text{Ag}_2\text{S} - \text{In}_2\text{S}_3 - \text{P}_2\text{S}_5$. *Релаксаційні, нелінійні та акустичні оптичні процеси; матеріали – ріст і оптичні властивості* : матер. VII міжнар. конф., м. Луцьк, 8-12 черв., 2014. Луцьк, 2014.
- [206] Kamitsos E. I., Kapoutsis J. A., Chryssikos G. D. et al. Structure and Optical Conductivity of Silver Thiogermanate Glasses. *Journal of Solid State Chemistry*. 1994. Vol. 112. P. 255–261.
- [207] Mkami H. El, Deroide B., Zanchetta J. V. et al. Electron paramagnetic resonance study of Mn^{2+} and Cu^{2+} spin probes in $(\text{Ag}_2\text{S})_x(\text{GeS}_2)_{1-x}$ glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*. 1996. Vol. 208. P. 21–28.
- [208] Ковач С. К., Кохан А. П., Ворошилов Ю. В. Электрохимическое поведение Ag_8GeS_6 и Ag_8GeSe_6 . *Украинский химический журнал*. 1993. Вып. 59, № 4. С. 396–398.
- [209] Миколайчук О. Г., Мороз М. В., Орленко В. Ф., Олексин Д. І., Мороз В. М. Т-х діаграма стану в областях формування скла системи Ag – Ge – S. *Фізика і хімія твердого тіла*. 2008. Т. 9, № 4. С. 804–808.
- [210] Sun H. W., Tanguy B., Reau J. M. New Chalcoenide Glasses in the Sb-Ag-S System: Chemical and Electrical Properties, Structural Approach. *Materials Research Bulletin*. 1987. Vol. 22, № 7. P. 923–933.
- [211] Виноградова Г. З., Майсашвили Н. Г. Исследование областей стеклообразования в фосфорсодержащих халькогенидных системах. *Журнал неорганической химии*. 1979. Вып. 24, № 4. С. 1116–1117.

- [212] Hilton A. R., Jones C. E., Brau M. Non-oxide IVA – VA – VIA chalcogenide glasses. Glass-forming regions and variations in physical properties. *Physics and Chemistry of Glasses*. 1996. Vol. 7, № 4. P. 105–112.
- [213] Yanying Li, Changgui Lin, Zhuobin Li, Feili Wang. Large tailorable range in optical properties of $\text{GeS}_2\text{--Sb}_2\text{S}_3$ chalcogenide glasses. *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials*. 2012. Vol. 14, № 9-10. P. 717–721.
- [214] Зінченко В. Ф., Чигринов В. Е., Мозкова О. В., Магунов І. Р., Стоянова І. В. Взаємодія та оптичні властивості зразків у системі $\text{Sb}_2\text{S}_3\text{--Ge}$. *Фізика і хімія твердого тіла*. 2014. Т. 15, № 2. С. 366–371.
- [215] Климович О. С. Фазові рівноваги та скло утворення у системах $\text{Cu}(\text{Ag})_2\text{Se}\text{--Ge}(\text{Sn})\text{Se}_2\text{--As}_2\text{Se}_3$: дис. ... канд. хім. наук : 02.00.01. Львів, 2020. 165 с.
- [216] Дифрактометр рентгеновский ДРОН 4-13. Руководство по эксплуатации. СПб.: НПП Буревестник, 1998. 100 с.
- [217] Rodríguez-Carvajal J. Recent developments of the program FULLPROF / *Commission on Powder Diffraction (IUCr) Newsletter*. 2001. Vol. 26. P. 12–19.
- [218] Руководство по обработке результатов PDWin. СПб.: НПП Буревестник, 1998. 90 с.
- [219] Фунтиков В. А. К вопросу о строении стёкол и физико-химическом анализе стеклообразных систем. *Физика и химия стекла*. 1996. Т. 22, № 3. С. 279–285.
- [220] Young R. A., Larson A. C., Paiva-Santos C. O. Program DBWS-9807 for Rietveld Analysis of X-Ray and Neutron Powder Diffraction Patterns. *School of Physics, Georgia Institute of Technology, Atlanta, Georgia, USA*. 2000.
- [221] Akselrud L. G., Grin' Yu. N., Zavalij P. Yu.. WinCSD: Software package for crystallographic calculations (Version 4). *Journal of Applied Crystallography*. 2014. № 47. P. 803–805.
- [222] Порай-Кошиц М. А. Практический курс рентгеноструктурного анализа. Москва : Изд-во МГУ, 1960. Т. 2. 632 с.
- [223] Глазов В. М., Вигдорович В. М. Микротвердость металлов и полупроводников : учебник. Изд. 2-е, испр. и доп. Москва : Металлургия, 1969. 312 с.
- [224] Leica VMHT AUTO. Operation instructions. Vienna, Austria. 1998.

- [225] Тузяк О. Я., Курляк В. Ю. Основи електронної та зондової мікроскопії: навч. посібник. Львів : ЛНУ імені Івана Франка, 2012. 296 с.
- [226] Мотт Н. Ф., Девіс Э. Электронные процессы в некристаллических веществах. В 2-х т. Москва : Мир, 1982. 366 с.
- [227] Березнюк О. П., Смітюх О. В., Піскач Л. В. Взаємодія по перерізах $\text{Cu}(\text{Ag})_7\text{PS}_6 - \text{Cu}(\text{Ag})_8\text{Ge}(\text{Sn})\text{S}_6$. *Проблеми хімії та сталого розвитку*. 2022. Вип. 4. С. 3–16. DOI:<https://doi.org/10.32782/pcsd-2022-4-1>
- [228] Березнюк О. П., Стеца І. Ю., Смітюх О. В., Піскач Л. В. Фізико-хімічна взаємодія по перерізах $\text{Cu}(\text{Ag})_7\text{PS}_6 - \text{Cu}(\text{Ag})_8\text{Ge}(\text{Sn})\text{S}_6$. *Education and science of today: intersectoral issues and development of sciences* : матеріали IV міжнар. наук.-практ. конф., м. Кембридж, 9 грудня 2022 р.). Cambridge-Vinnitsia: P.C. Publishing House & European Scientific Platform, 2022. С. 76–81. DOI:10.36074/logos-09.12.2022.22.
- [229] Березнюк О. П., Смітюх О. В., Піскач Л. В. Фазові рівноваги у квазіпотрійній системі $\text{Cu}_2\text{S} - \text{SnS}_2 - \text{P}_2\text{S}_5$ при 500 К. *Фізика і хімія твердого тіла. Стан, досягнення і перспективи* : матеріали VII Всеукр. наук.-практ. конф. здобув. вищої освіти та молодих вчених, м. Луцьк, 21-22 жовт. 2022 р. Луцьк, 2022. С. 176.
- [230] Bairamova S. T., Bagieva M. R., Agarashaeva S. M., Aliev O. M. Phase Relations in the $\text{CuAsS}_2 - \text{MS}$ (M – Pb, Eu, Yb) Systems. *Inorganic Materials*. 2011. Vol. 47, № 3. P. 231–234.
- [231] Березнюк О. П., Дацька А. П., Мазурець І. І., Олексеюк І. Д. Фазові рівноваги та область склоутворення у квазіпотрійній системі $\text{Cu}_2\text{S} - \text{GeS}_2 - \text{As}_2\text{S}_3$. *Теорія і практика сучасної науки* : матеріали IV між нар. наук.-практ. конф., м. Одеса, 23–24 листоп. 2018 р. Херсон, 2018. Ч. 2. С. 157–160.
- [232] Березнюк О. П., Олексеюк І. Д., Мазурець І. І. Фазові рівноваги у системах $\text{Cu}_2\text{S} - \text{SnS}_2 - \text{As}_2\text{S}_3$ (Sb_2S_3) при 500 К. *Львівські хімічні читання – 2019*: збірник наук. праць XVII наук. конф., присвяченої 150 річчю від дня створення період. сист. хім. елем., м. Львів, 2–5 черв. 2019 р. Львів, 2019. С.210.
- [233] Березнюк О. П., Алрікік М., Піскач Л. В. Фізико-хімічна взаємодія між $\text{A}_3\text{C}^{\text{V}}\text{X}_3$ та сполуками в системах $\text{A}^{\text{I}}_2\text{S} - \text{C}^{\text{V}}_2\text{S}_3 - \text{B}^{\text{IV}}\text{S}_2$, де $\text{A}^{\text{I}} = \text{Cu}, \text{Ag}$; $\text{C}^{\text{V}} = \text{As}, \text{Sb}$;

$B^{IV} = Ge, Sn$. *Хімічні Каразінські читання – 2023*: тези доп. XIV Всеукр. наук. конф. студ. та асп., м. Харків, 25–27 квітня 2023 р. Харків, 2023. С. 18 - 19.

[234] Zmrhalová Z., Málek J., Švadlák D., Barták J. The crystallization kinetics of Sb_2S_3 in $(GeS_2)_{0.4}(Sb_2S_3)_{0.6}$ glass *Physica Status Solidi (C)*. 2011. Vol. 8, № 11–12. P. 3127–3130. DOI:10.1002/pssc.201000771

[235] Березнюк О. П., Нестерчук О. В. Ізотермічний переріз системи $Cu_2S - GeS_2 - Sb_2S_3$ при 500 К. *Проблеми та перспективи розвитку української науки* : збірник наук. матер. XIII Міжнар. наук.-практ. інтернет-конф., м. Вінниця, 27 жовт. 2017 р. Вінниця, 2017. С. 30–33.

[236] Березнюк О. П., Алрікік М., Когут Ю. М., Піскач Л. В. Фазові рівноваги в системах $Cu(Ag)_2S - SnS_2 - Sb_2S_3$. *Проблеми хімії та сталого розвитку*. 2022. Вип. 4. С. 17–30. DOI:https://doi.org/10.32782/pcsd-2022-4-2

[237] Berezniuk O. P., Petrus' I. I., Olekseyuk I. D., Smitiukh O. V., Zamuruyeva O. V., Nakhod V. V. The $Ag_2S - GeS_2 - P_2S_5$ system at 500 K. *Journal of Solid State Chemistry*. 2022. Vol. 313. DOI:https://doi.org/10.1016/j.jssc.2022. 123340

[238] Березнюк О. П., Олексеюк І. Д., Петрусь І. І., Смітюх О. В. Система $Ag_2S - SnS_2 - P_2S_5$. *Вісник Одеського національного університету. Серія «Хімія»*. 2020. Вип. 25. С. 32–44. DOI:https://doi.org/10.18524/2304-0947.2020. 4(76).216923

[239] Berezniuk O. P., Petrus' I. I., Olekseyuk I. D., Zamuruyeva O. V., Skipalskiy M. I. Phase equilibria, glass formation and optical properties of glasses in the $Ag_2S - B^{IV}S_2 - C^V_2S_3$ systems ($B^{IV} - Ge, Sn$; $C^V - As, Sb$). *Physics and Chemistry of Solid State. Section: Chemistry*. 2022. Vol. 23, № 1. P. 57–61. DOI: 10.15330/pcss.23.1.57-61.

[240] Березнюк О. П., Остапчук Я. В., Мазурець І. І., Олексеюк І. Д. Квазіпотрійна система $Ag_2S - GeS_2 - As_2S_3$ при 500 К. *Інноваційний розвиток науки нового тисячоліття*: тези доповідей III Міжнар. наук.-практ. конф., м. Чернівці, 25–26 трав. 2018 р. Херсон, 2018. С. 185–188.

[241] Березнюк О. П., Олексеюк І. Д., Мазурець І. І., Дунець Л. Ю. Система $Ag_2S - GeS_2 - Sb_2S_3$. *Сучасні проблеми хімії*: тези доповідей XIX Міжнародної конференції студентів та аспірантів (м. Київ, 22–24 травня 2018 р.). С. 43.

- [242] Березнюк О. П., Петрусь І. І. Склоутворення в квазіпотрійних системах $A^I_2S - B^{IV}S_2 - P_2S_5$ ($A^I - Cu, Ag; B^{IV} - Ge, Sn$). *Науковий вісник Ужгородського університету. Серія Хімія*. 2020. Вип. 2, № 44. С. 41–44. DOI:<http://dx.doi.org/10.24144/2414-0260.2020.2.41-44>.
- [243] Березнюк О. П., Петрусь І. І., Смітюх О. В., Олексеюк І. Д. Склоутворення в квазіпотрійних системах $A^I_2S - B^{IV}S_2 - C^V_2S_3$ ($A^I - Cu, Ag; B^{IV} - Ge, Sn, C^V - As, Sb$). *Проблеми хімії та сталого розвитку*. 2021. Вип. 4. С. 3–10. DOI:<https://doi.org/10.32782/pcsd-2021-4-1>.
- [244] Березнюк О. П., Мазурець І. І., Олексеюк І. Д. Встановлення меж областей склоутворення у системах $Cu_2S - Ge(Sn)S_2 - Sb_2S_3, Cu_2S - Ge(Sn)S_2 - As_2S_3$. *Хімічні Каразінські читання – 2018 : тези доповідей X Всеукр. наук. конф. студ. та асп., м. Харків, 23–25 квітня 2018 р. Харків, 2018. С. 19–20*.
- [245] Березнюк О. П., Олексеюк І. Д., Петрусь І. І. Склоутворення в системах $A^I_2S - B^{IV}S_2 - C^V_2S_3$ ($A^I - Cu, Ag; B^{IV} - Ge, Sn; C^V - As, Sb$). *Релаксаційні, нелінійні, акустооптичні процеси і матеріали: матеріали X Міжнар. наук. конф., м. Луцьк – Світязь, 25-29 черв. 2020 р. Луцьк, 2020. С. 60–62*.
- [246] Борисова З. У. Халькогенидні напівпровідникові склади. Ленінград : Ленінгр. ун-т, 1983. 344 с.
- [247] Березнюк О. П., Петрусь І. І., Замуруєва О. В., Піскач Л. В. Властивості склоразків систем $Ag_2S - GeS_2 - As(Sb)_2S_3$. *Науковий вісник Ужгородського університету. Серія Хімія*. 2022. Вип. 2, № 44. С. 41–44. DOI:<http://dx.doi.org/10.24144/2414-0260.2020.2.41-44>.
- [248] Liu Jun, Videau J. J., Tanguy B., Portier J., Reau J. M. Investigation on glass in the As – Ag – S system. *Materials Research Bulletin*. 1988. Vol. 23. P. 1315–1320.
- [249] Дунець Л. Ю., Березнюк О. П., Олексеюк І. Д., Петрусь І. І., Строк О. М. Фазові рівноваги та область склоутворення в системі $Ag_2S - SnS_2 - Sb_2S_3$. *Актуальні проблеми розвитку природничих та гуманітарних наук : матеріали Міжнар. наук.-практ. конф., м. Луцьк, 5 груд. 2019 р. Луцьк, 2019. С. 156–158*.
- [250] Kauzmann W. The nature of the glassy state and the behavior of liquids at low Temperatures. *Chemical Reviews*. 1948. № 43. P. 219–256.

- [251] Klymuk T. L., Olekseyuk I. D., Mazurets I. I. The $\text{Ag}_2\text{S} - \text{Ga}_2\text{S}_3 - \text{As}_2\text{S}_3$ system. *Chemistry of Metals and Alloys*. 2015. № 8. P. 22–26.
- [252] Стронський О. В., Тельбіз Г. М., Олексенко П. Ф. Властивості і застосування халькогенідних стекол. *Оптоелектроника и полупроводникова техніка*. 2013. Вып. 48. С. 30–53.
- [253] Кевшин А. Особливості оптичних властивостей халькогенідних стекол та сильно дефектних монокристалічних халькогенідних сполук групи $\text{A}^{\text{IV}}\text{B}^{\text{VI}}$. *Фізика твердого тіла*. 2013. № 2. С. 35–40.
- [254] Tsisar O. V., Piskach L. V., Parasyuk O. V., Marushko L. P., Olekseyuk I. D., Zamuruyeva O. V., Czaja P., Karasiński P., Naggar A. M., Albassam A. A., Lakshminarayana G. $\text{Tl}_2\text{S} - \text{Ga}_2\text{S}_3 - \text{GeS}_2$ glasses for optically operated laser thirdharmonic generation. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*. 2017. Vol. 28. P. 19003–19009. DOI:10.1007/s10854-017-7854-x
- [255] Parasyuk O. V., Reshak A. H., Klymuk T. L., Mazurets I. I., Zamuruyeva O. V., Myronchuk G. L., Owsik J. Photothermal poling of glass complexes $\text{Ag}_2\text{S} - \text{Ga}_2\text{S}_3 - \text{P}_2\text{S}_5$. *Optics Communications*. 2013. № 307. P. 1–4. DOI:10.1016/j.optcom.2013.05.012
- [256] Kumar K., Rai S. B., Rai A. Strong blue emission from Pr^{3+} ions through energy transfer process from Nd^{3+} to Pr^{3+} via Yb^{3+} in tellurite glass. *Spectrochimica Acta A*. 2008. Vol. 71. P. 508–512.
- [257] Nurhafizah H., Rohani M. S., Ghoshal S. K.. $\text{Er}^{3+}:\text{Nd}^{3+}$ concentration dependent spectral features of lithium-niobate-tellurite amorphous media. *Journal of Non-Crystalline Solids*. 2016. Vol. 443. P. 23–32. DOI:10.1016/j.jnoncrysol.2016.04.002
- [258] Kityk I. V., Halyan V. V., Yukhymchuk V. O. Strelchuk V.V., Ivashchenko I. A., Zhydachevskii Ya., Suchocki A., Olekseyuk I. D., Kevshyn A. G., Piasecki M. NIR and visible luminescence features of erbium doped $\text{Ga}_2\text{S}_3 - \text{La}_2\text{S}_3$ glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*. 2018. Vol. 498. P. 380–385.
- [259] Hager I. Z., El-Mallawany R., Bulou A. Luminescence spectra and optical properties of $\text{TeO}_2 - \text{WO}_3 - \text{Li}_2\text{O}$ glasses doped with Nd, Sm and Er rare earth ions. *Physica B: Condensed Matter*. 2011. Vol. 406, № 4. P. 972–980. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.physb.2010.12.041>

- [260] Naggar A. M., Albassam A. A., Lakshminarayana G., Halyan V. V., Ivashchenko I. A., Kevshyn A. H. Exploration of Nonlinear Optical Features of $\text{Ga}_2\text{S}_3\text{-La}_2\text{S}_3$ Glasses for Optoelectronic Applications. *Glass Physics and Chemistry*. 2019. Vol. 45. P. 467–471.
- [261] Yicong Huang, Feifei Chen, Ruiqiang Lin, Xiaoyu Zhang, Shixun Dai, Qiuhua Nie, Xianghua Zhang. Glass formation and mid-infrared optical nonlinearities of chalcogenide glasses in germanium-tin-sulfur ternary system. *Optical Materials Express*. 2016. Vol. 6, № 10. P. 3053. DOI:<https://doi.org/10.1364/OME.6.003053>.
- [262] Галян В. В., Іващенко І. А., Кевшин А. Г., Олексеюк І. Д., Третьяк А. П., Тищенко П. В. Безконтактні оптичні термосенсори на основі монокристалу $(\text{Ga}_{54.59}\text{In}_{44.66}\text{Er}_{0.75})_2\text{S}_{300}$. *Сенсорна електроніка і мікросистемні технології*. 2018. Т. 15, Вып. 1. С. 44–52. DOI:[10.18524/1815-7459.2018.1.126352](https://doi.org/10.18524/1815-7459.2018.1.126352).
- [263] Halyan V. V., Shevchuk M. V., Davydyuk G. Ye., Voronyuk S. V., Kevshyn A. H., Bulatetsky V. V. Glass formation region and X-ray analysis of the glassy alloys in $\text{AgGaS}_2+\text{GeSe}_2\leftrightarrow\text{AgGaSe}_2+\text{GeS}_2$ system. *Semiconductor Physics, Quantum Electronics & Optoelectronics*. 2009. Vol. 12, № 2. P. 138–142. DOI:<https://doi.org/10.15407/spqeo12.02.138>.

ДОДАТКИ

Перелік публікацій здобувача

– статті в наукових фахових виданнях:

1. Березнюк О. П., Олексеюк І. Д., Петрусь І. І., Смітюх О. В. Система $\text{Ag}_2\text{S} - \text{SnS}_2 - \text{P}_2\text{S}_5$. *Вісник Одеського національного університету. Серія: Хімія*. 2020. Том 25, вип. 4 (76). С. 32-44. (doi: [http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2020.4\(76\).216923](http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2020.4(76).216923)). Особистий внесок здобувача – синтез зразків, дослідження їх методами рентгенофазового та рентгеноструктурного аналізу, участь в обговоренні результатів.
2. Березнюк О. П., Петрусь І. І. Склоутворення в квазіпотрійних системах $\text{A}^{\text{I}}_2\text{S} - \text{B}^{\text{IV}}\text{S}_2 - \text{P}_2\text{S}_5$ ($\text{A}^{\text{I}} - \text{Cu}, \text{Ag}$; $\text{B}^{\text{IV}} - \text{Ge}, \text{Sn}$). *Науковий вісник Ужгородського університету. Серія Хімія*. 2020. Вип. 2 (44). С. 41-44. (doi: <http://dx.doi.org/10.24144/2414-0260.2020.2.41-44>). Особистий внесок здобувача – синтез зразків, дослідження їх методами рентгенофазового та рентгеноструктурного аналізу, участь в обговоренні результатів та написанні статті.
3. Березнюк О. П., Петрусь І. І., Смітюх О. В., Олексеюк І. Д. Склоутворення в квазіпотрійних системах $\text{A}^{\text{I}}_2\text{S} - \text{B}^{\text{IV}}\text{S}_2 - \text{C}^{\text{V}}_2\text{S}_3$ ($\text{A}^{\text{I}} - \text{Cu}, \text{Ag}$; $\text{B}^{\text{IV}} - \text{Ge}, \text{Sn}$, $\text{C}^{\text{V}} - \text{As}, \text{Sb}$). *Проблеми хімії та сталого розвитку*. 2021. Вип. 4. С. 3-10. (doi: <https://doi.org/10.32782/pcsd-2021-4-1>). Особистий внесок здобувача – синтез зразків, дослідження їх методами рентгенофазового та рентгеноструктурного аналізу, участь в обговоренні результатів.
4. Березнюк О. П., Петрусь І. І., Замуруєва О. В., Піскач Л. В. Властивості склозразків систем $\text{Ag}_2\text{S} - \text{GeS}_2 - \text{As}(\text{Sb})_2\text{S}_3$. *Науковий вісник Ужгородського університету. Серія Хімія*. 2022. Вип. 2 (48). С. 29-37. (doi: <http://dx.doi.org/10.24144/2414-0260.2022.2.29-37>). Особистий внесок здобувача – синтез зразків, дослідження їх методами рентгеноструктурного аналізу, участь в обговоренні результатів.
5. Березнюк О. П., Смітюх О. В., Піскач Л. В. Взаємодія по перерізах $\text{Cu}(\text{Ag})_7\text{PS}_6 - \text{Cu}(\text{Ag})_8\text{Ge}(\text{Sn})\text{S}_6$. *Проблеми хімії та сталого розвитку*. 2022. Вип. 4.

С. 3-16. (doi: <https://doi.org/10.32782/pcsd-2022-4-1>). Особистий внесок здобувача – синтез зразків, дослідження їх методами рентгенофазового та рентгеноструктурного аналізу, участь в обговоренні результатів.

6. Березнюк О. П., Алрікік М., Когут Ю. М., Піскач Л. В. Фазові рівноваги в системах $\text{Cu}(\text{Ag})_2\text{S} - \text{Sb}_2\text{S}_3 - \text{SnS}_2$. *Проблеми хімії та сталого розвитку*. 2022. Вип. 4. С. 17-30. (doi:<https://doi.org/10.32782/pcsd-2022-4-2>). Особистий внесок здобувача – синтез зразків, дослідження їх методами рентгенофазового та рентгеноструктурного аналізу, участь в обговоренні результатів.

– *статті в наукових виданнях, що включені у міжнародну базу Scopus:*

7. Berezniuk O. P., Petrus' I. I., Olekseyuk I. D., Zamuruyeva O. V., Skipalskiy M. I. Phase equilibria, glass formation and optical properties of glasses in the $\text{Ag}_2\text{S} - \text{B}^{\text{IV}}\text{S}_2 - \text{C}^{\text{V}}\text{S}_3$ systems ($\text{B}^{\text{IV}} - \text{Ge, Sn}$; $\text{C}^{\text{V}} - \text{As, Sb}$). *Physics and Chemistry of Solid State. Section: Chemistry*. 2022. V. 23, № 1. P. 57-61. (doi: [10.15330/pcss.23.1.57-61](https://doi.org/10.15330/pcss.23.1.57-61)). Особистий внесок здобувача – синтез зразків, дослідження їх методами рентгенофазового та рентгеноструктурного аналізу, участь в обговоренні результатів та написанні статті.

– *статті в іноземних виданнях:*

8. Berezniuk O. P., Petrus' I. I., Olekseyuk I. D., Smitiukh O. V., Zamuruyeva O. V., Nakhod V. V. The $\text{Ag}_2\text{S} - \text{GeS}_2 - \text{P}_2\text{S}_5$ system at 500 K. *Journal of Solid State Chemistry*. 2022. V. 313. P. 123340 (doi:[10.1016/J.JSSC.2022.123340](https://doi.org/10.1016/J.JSSC.2022.123340)). Особистий внесок здобувача – синтез зразків, дослідження їх методами рентгенофазового та рентгеноструктурного аналізу, участь в обговоренні результатів.

– *публікації в інших наукових виданнях та збірниках матеріалів конференцій:*

9. Березнюк О. П., Нестерчук О. В. Ізотермічний переріз системи $\text{Cu}_2\text{S} - \text{GeS}_2 - \text{Sb}_2\text{S}_3$ при 500 К. *Проблеми та перспективи розвитку української науки: збірник наукових матеріалів XIII Міжнародної науково-практичної інтернет – конференції (м. Вінниця, 27 жовтня 2017 р.) / el-conf.com.ua, 2017. С. 30-33. Особистий внесок здобувача – синтез зразків, дослідження їх методами рентгенофазового та рентгеноструктурного аналізу, участь в обговоренні результатів та написанні тез.*

10. Березнюк О. П., Мазурець І. І., Олексеюк І. Д. Встановлення меж областей склоутворення у системах $\text{Cu}_2\text{S} - \text{Ge}(\text{Sn})\text{S}_2 - \text{Sb}_2\text{S}_3$, $\text{Cu}_2\text{S} - \text{Ge}(\text{Sn})\text{S}_2 - \text{As}_2\text{S}_3$. *Хімічні Каразінські читання – 2018*: тези доповідей X Всеукраїнської наукової конференції студентів та аспірантів (м. Харків, 23–25 квітня 2018 р.) / Х.: ХНУ імені В. Н. Каразіна, 2018. С. 19-20. Особистий внесок здобувача – синтез зразків, дослідження їх методом рентгенофазового аналізу, участь в обговоренні результатів.

11. Березнюк О. П., Олексеюк І. Д., Мазурець І. І., Дунець Л. Ю. Система $\text{Ag}_2\text{S} - \text{GeS}_2 - \text{Sb}_2\text{S}_3$. *Сучасні проблеми хімії*: тези доповідей XIX Міжнародної конференції студентів та аспірантів (м. Київ, 22–24 травня 2018 р.). С. 43. Особистий внесок здобувача – дослідження зразків методами рентгенофазового та рентгеноструктурного аналізу, участь в обговоренні результатів.

12. Березнюк О. П., Остапчук Я. В., Мазурець І. І., Олексеюк І. Д. Квазіпотрійна система $\text{Ag}_2\text{S} - \text{GeS}_2 - \text{As}_2\text{S}_3$ при 500 К. *Інноваційний розвиток науки нового тисячоліття*: тези доповідей III Міжнародної науково-практичної конференції (м. Чернівці, 25–26 травня 2018 р.) / Херсон: видавництво «Молодий вчений», 2018. С. 185-188. Особистий внесок здобувача – дослідження зразків методами рентгенофазового та рентгеноструктурного аналізу, участь в обговоренні результатів.

13. Березнюк О. П., Дацька А. П., Мазурець І. І., Олексеюк І. Д. Фазові рівноваги та область склоутворення у квазіпотрійній системі $\text{Cu}_2\text{S} - \text{GeS}_2 - \text{As}_2\text{S}_3$. *Теорія і практика сучасної науки*: матеріали IV міжнародної науково-практичної конференції (м. Одеса, 23–24 листопада 2018 р.) / Херсон: видавництво «Молодий вчений», 2018. Ч. 2. С. 157-160. Особистий внесок здобувача – дослідження зразків методами рентгенофазового та рентгеноструктурного аналізу, участь в обговоренні результатів.

14. Березнюк О. П., Олексеюк І. Д., Мазурець І. І. Фазові рівноваги у системах $\text{Cu}_2\text{S} - \text{SnS}_2 - \text{As}_2\text{S}_3(\text{Sb}_2\text{S}_3)$ при 500 К. *Львівські хімічні читання – 2019*: збірник наукових праць XVII наукової конференції, присвяченої 150 річчю від дня створення періодичної системи хімічних елементів (м. Львів, 2–5 червня 2019 р.) / Львів: видавничий центр Львівського національного університету імені Івана

Франка, 2019. С. 210. Особистий внесок здобувача – синтез зразків, дослідження їх методами рентгенофазового та рентгеноструктурного аналізу, участь в обговоренні результатів.

15. Дунець Л. Ю., Березнюк О. П., Олексеюк І. Д., Петрусь І. І., Строк О. М. Фазові рівноваги та область склоутворення в системі $\text{Ag}_2\text{S} - \text{SnS}_2 - \text{Sb}_2\text{S}_3$. *Актуальні проблеми розвитку природничих та гуманітарних наук*: збірник матеріалів Міжнародної науково-практичної конференції (м. Луцьк, 5 грудня 2019 р.) / відп. ред. Зінченко М. О., Макарук Л.Л. Л: Вежа-Друк, 2019. С. 156-158. Особистий внесок здобувача – дослідження зразків методами рентгенофазового та рентгеноструктурного аналізу, участь в обговоренні результатів.

16. Березнюк О. П., Олексеюк І. Д., Петрусь І.І. Склоутворення в системах $\text{A}^{\text{I}}_2\text{S} - \text{B}^{\text{IV}}\text{S}_2 - \text{C}^{\text{V}}_2\text{S}_3$ ($\text{A}^{\text{I}} - \text{Cu, Ag}$; $\text{B}^{\text{IV}} - \text{Ge, Sn}$; $\text{C}^{\text{V}} - \text{As, Sb}$). *Релаксаційні, нелінійні, акустооптичні процеси і матеріали*: матеріали X Міжнародної наукової конференції (м. Луцьк – Світязь, 25-29 червня 2020 р.)/ Л.: Вежа, 2020. С. 60-62. Особистий внесок здобувача – участь в обговоренні результатів та написанні тез.

17. Березнюк О. П., Смітюх О. В., Піскач Л. В. Фазові рівноваги у квазіпотрійній системі $\text{Cu}_2\text{S} - \text{SnS}_2 - \text{P}_2\text{S}_5$ при 500 К. *Фізика і хімія твердого тіла. Стан, досягнення і перспективи*: матеріали VII Всеукраїнської науково-практичної конференції здобувачів вищої освіти та молодих вчених (м. Луцьк, 21–22 жовтня 2022 р.) / Л.: ІВВ ЛНТУ, 2022. С. 176. Особистий внесок здобувача – синтез зразків, участь в обговоренні результатів та написанні тез.

18. Березнюк О. П., Стеца І. Ю., Смітюх О. В., Піскач Л. В. Фізико-хімічна взаємодія по перерізах $\text{Cu}(\text{Ag})_7\text{PS}_6 - \text{Cu}(\text{Ag})_8\text{Ge}(\text{Sn})\text{S}_6$. *Education and science of today: intersectoral issues and development of sciences*: матеріали IV міжнародної науково-практичної конференції (м. Кембридж, 9 грудня 2022 р.) / Cambridge-Vinnitsia: P.C. Publishing House & European Scientific Platform, 2022. С. 76-81. (doi: 10.36074/logos-09.12.2022.22). Особистий внесок здобувача – синтез зразків, участь в обговоренні результатів та написанні тез.

19. Березнюк О. П., Алрікік М., Піскач Л. В.. Фізико-хімічна взаємодія між $\text{A}^{\text{I}}_3\text{C}^{\text{V}}\text{X}_3$ та сполуками в системах $\text{A}^{\text{I}}_2\text{S} - \text{C}^{\text{V}}_2\text{S}_3 - \text{B}^{\text{IV}}\text{S}_2$, де $\text{A}^{\text{I}} = \text{Cu, Ag}$; $\text{C}^{\text{V}} = \text{As, Sb}$;

$B^{IV}=Ge, Sn$. *Хімічні Каразінські читання – 2023*: тези доповідей XIV Всеукраїнської наукової конференції студентів та аспірантів (м. Харків, 25–27 квітня 2023 р.) / Х.: ХНУ імені В. Н. Каразіна, 2023. С. 18-19. Особистий внесок здобувача – синтез зразків, дослідження їх методом рентгенофазового аналізу, участь в обговоренні результатів.

Розрахункові та експериментальні значення міжатомних відстаней у бінарних і
тернарних сполуках квазіпотрійних систем

Система $\text{Cu}_2\text{S} - \text{GeS}_2 - \text{P}_2\text{S}_5$

| Сполука | ПГ | X – Y | Значення міжатомних відстаней | | | | | |
|---------------------------|---------------------------|---------|-------------------------------|------------------------------|------------------------|-------------------------|--------------------------|-------|
| | | | Розрахункові, нм | | Експериментальні, нм | | | |
| | | | $\Sigma \Gamma_{\text{ков.}}$ | $\Sigma \Gamma_{\text{юн.}}$ | $\Gamma_{\text{мін.}}$ | $\Gamma_{\text{макс.}}$ | $\Gamma_{\text{серед.}}$ | |
| Cu_2S | <i>Fm-3m</i> | Cu – S | 0,219 | 0,28 | 0,199 | 0,238 | 0,237 | |
| | <i>P6₃/mmc</i> | Cu1 – S | 0,219 | 0,28 | 0,233 | 0,233 | 0,233 | 0,242 |
| | | Cu2 – S | | | 0,226 | 0,258 | 0,250 | |
| GeS_2 | <i>I-42d</i> | Ge – S | 0,224 | 0,226 | 0,221 | 0,221 | 0,221 | |
| | <i>Fdd 2</i> | Ge1 – S | 0,224 | 0,22 | 0,219 | 0,220 | 0,22 | 0,218 |
| | | Ge2 – S | | | 0,207 | 0,224 | 0,217 | |
| P_2S_5 | <i>P-1</i> | P1 – S | 0,208 | 0,217 | 0,189 | 0,211 | 0,205 | 0,205 |
| | | P2 – S | | | 0,191 | 0,212 | 0,205 | |
| | | P3 – S | | | 0,192 | 0,208 | 0,204 | |
| | | P4 – S | | | 0,191 | 0,212 | 0,206 | |
| Cu_2GeS_3 | <i>Cc</i> | Cu1 – S | 0,219 | 0,28 | 0,229 | 0,235 | 0,231 | 0,232 |
| | | Cu2 – S | | | 0,229 | 0,237 | 0,232 | |
| | | Ge – S | 0,224 | 0,226 | 0,219 | 0,233 | 0,225 | |
| Cu_8GeS_6 | <i>Pmn2₁</i> | Cu1 – S | 0,219 | 0,28 | 0,228 | 0,235 | 0,232 | 0,238 |
| | | Cu2 – S | | | 0,233 | 0,259 | 0,247 | |
| | | Cu3 – S | | | 0,222 | 0,247 | 0,234 | |
| | | Cu4 – S | | | 0,230 | 0,261 | 0,243 | |
| | | Cu5 – S | | | 0,224 | 0,251 | 0,235 | |
| | Ge – S | 0,224 | 0,226 | 0,217 | 0,22 | 0,218 | | |
| | <i>Custom</i> | Cu1 – S | 0,219 | 0,28 | 0,229 | 0,236 | 0,233 | 0,239 |
| | | Cu2 – S | | | 0,233 | 0,259 | 0,247 | |
| | | Cu3 – S | | | 0,222 | 0,247 | 0,234 | |
| | | Cu4 – S | | | 0,230 | 0,261 | 0,243 | |
| Ge – S | | 0,224 | 0,226 | 0,217 | 0,220 | 0,218 | | |
| Cu_4GeS_4 | <i>P 2₁/c</i> | Cu1 – S | 0,219 | 0,28 | 0,226 | 0,226 | 0,226 | 0,232 |
| | | Cu2 – S | | | 0,225 | 0,229 | 0,227 | |
| | | Cu3 – S | | | 0,224 | 0,243 | 0,231 | |
| | | Cu4 – S | | | 0,224 | 0,239 | 0,233 | |
| | | Cu5 – S | | | 0,226 | 0,263 | 0,241 | |
| | | Cu6 – S | | | 0,227 | 0,247 | 0,233 | |
| | | Cu7 – S | | | 0,226 | 0,242 | 0,233 | |
| | | Cu8 – S | | | 0,224 | 0,241 | 0,234 | |
| | Ge1 – S | 0,224 | 0,226 | 0,222 | 0,225 | 0,223 | 0,223 | |
| | Ge2 – S | | | 0,220 | 0,226 | 0,223 | | |
| Cu_3PS_4 | <i>Pmn2₁</i> | Cu1 – S | 0,219 | 0,28 | 0,232 | 0,233 | 0,233 | 0,232 |
| | | Cu2 – S | | | 0,231 | 0,233 | 0,232 | |
| | | P – S | 0,208 | 0,217 | 0,221 | 0,223 | 0,222 | |

Система $\text{Cu}_2\text{S} - \text{SnS}_2 - \text{P}_2\text{S}_5$

| Сполука | ПГ | X – Y | Значення міжатомних відстаней | | | | | | |
|------------------------------------|-----------|---------|-------------------------------|--------------------------|----------------------|--------------------|---------------------|-------|-------|
| | | | Розрахункові, нм | | Експериментальні, нм | | | | |
| | | | $\Sigma r_{\text{ков.}}$ | $\Sigma r_{\text{іон.}}$ | $r_{\text{мін.}}$ | $r_{\text{макс.}}$ | $r_{\text{серед.}}$ | | |
| SnS_2 | $P-3m1$ | Sn1 – S | 0,243 | 0,249 | 0,255 | 0,255 | 0,255 | | |
| Cu_2SnS_3 | $I-42m$ | Cu – S | 0,219 | 0,28 | 0,231 | 0,231 | 0,231 | | |
| | | Sn – S | 0,243 | 0,249 | 0,236 | 0,236 | 0,236 | | |
| | Cc | Cu1 – S | 0,219 | 0,28 | 0,221 | 0,242 | 0,233 | 0,234 | |
| | | Cu2 – S | | | 0,216 | 0,246 | 0,234 | | |
| | | Sn – S | 0,243 | 0,249 | 0,237 | 0,244 | 0,241 | | |
| $\text{Cu}_2\text{Sn}_4\text{S}_9$ | $R-3m$ | Cu1 – S | 0,219 | 0,28 | 0,232 | 0,233 | 0,233 | 0,237 | |
| | | Cu2 – S | | | 0,226 | 0,267 | 0,236 | | |
| | | Cu3 – S | | | 0,222 | 0,222 | 0,222 | | |
| | | Cu4 – S | | | 0,255 | 0,255 | 0,255 | | |
| | | | Sn1 – S | 0,243 | 0,249 | 0,251 | 0,260 | 0,257 | 0,257 |
| | | Sn2 – S | 0,256 | | | 0,256 | 0,256 | | |
| Cu_4SnS_4 | $P 2_1/c$ | Cu1 – S | 0,219 | 0,28 | 0,226 | 0,228 | 0,227 | 0,233 | |
| | | Cu2 – S | | | 0,225 | 0,234 | 0,228 | | |
| | | Cu3 – S | | | 0,223 | 0,244 | 0,232 | | |
| | | Cu4 – S | | | 0,226 | 0,241 | 0,234 | | |
| | | Cu5 – S | | | 0,228 | 0,272 | 0,242 | | |
| | | Cu6 – S | | | 0,226 | 0,237 | 0,230 | | |
| | | Cu7 – S | | | 0,229 | 0,240 | 0,233 | | |
| | | | Sn1 – S | 0,243 | 0,249 | 0,239 | 0,244 | 0,242 | 0,243 |
| | | | Sn2 – S | | | 0,241 | 0,244 | 0,243 | |
| | | $Pnma$ | Cu1 – S | 0,219 | 0,28 | 0,226 | 0,243 | 0,235 | 0,235 |
| | | | Cu2A – S | | | 0,215 | 0,264 | 0,232 | |
| | | | Cu2 – S | | | 0,226 | 0,234 | 0,231 | |
| | | | Cu3 – S | | | 0,230 | 0,257 | 0,241 | |
| | | Sn – S | 0,243 | 0,249 | 0,241 | 0,242 | 0,2419 | | |

* Cu_2S , P_2S_5 , Cu_3PS_4 (див. Дод. Б.1);Система $\text{Cu}_2\text{S} - \text{As}_2\text{S}_3 - \text{GeS}_2$

| Сполука | ПГ | X – Y | Значення міжатомних відстаней | | | | | |
|------------------------------------|-----------|---------|-------------------------------|--------------------------|----------------------|--------------------|---------------------|--------|
| | | | Розрахункові, нм | | Експериментальні, нм | | | |
| | | | $\Sigma r_{\text{ков.}}$ | $\Sigma r_{\text{іон.}}$ | $r_{\text{мін.}}$ | $r_{\text{макс.}}$ | $r_{\text{серед.}}$ | |
| As_2S_3 | $P 2_1/n$ | As1 – S | 0,222 | 0,251 | 0,227 | 0,229 | 0,228 | 0,228 |
| | | As2 – S | | | 0,224 | 0,231 | 0,228 | |
| $\text{Cu}_6\text{As}_4\text{S}_9$ | $P1$ | Cu1 – S | 0,219 | 0,28 | 0,226 | 0,262 | 0,241 | 0,2255 |
| | | Cu2 – S | | | 0,196 | 0,226 | 0,214 | |
| | | Cu3 – S | | | 0,228 | 0,251 | 0,237 | |
| | | Cu4 – S | | | 0,208 | 0,266 | 0,235 | |
| | | Cu5 – S | | | 0,198 | 0,209 | 0,202 | |
| | | Cu6 – S | | | 0,208 | 0,266 | 0,236 | |
| | | Cu7 – S | | | 0,207 | 0,224 | 0,218 | |

Продовження Табл. Б.3

| | | | | | | | | |
|--|---------|----------|-------|---------|-------|-------|-------|--------|
| Cu ₆ As ₄ S ₉ | P1 | Cu8 – S | 0,219 | 0,28 | 0,186 | 0,247 | 0,223 | 0,2255 |
| | | Cu9 – S | | | 0,198 | 0,245 | 0,227 | |
| | | Cu10 – S | | | 0,201 | 0,239 | 0,226 | |
| | | Cu11 – S | | | 0,196 | 0,210 | 0,204 | |
| | | Cu12 – S | | | 0,209 | 0,267 | 0,243 | |
| | As1 – S | 0,222 | 0,251 | 0,243 | 0,276 | 0,254 | 0,238 | |
| | | | | As2 – S | 0,243 | 0,255 | | 0,249 |
| | | | | As3 – S | 0,193 | 0,266 | | 0,23 |
| | | | | As4 – S | 0,231 | 0,258 | | 0,243 |
| | | | | As5 – S | 0,218 | 0,256 | | 0,243 |
| | | | | As6 – S | 0,211 | 0,229 | | 0,220 |
| | | | | As7 – S | 0,209 | 0,222 | | 0,216 |
| | | | | As8 – S | 0,237 | 0,259 | | 0,246 |

* Cu₂S, GeS₂, Cu₂GeS₃, Cu₈GeS₆, Cu₄GeS₄ (див. Дод. Б.1);

Додаток Б.4

Система Cu₂S – Sb₂S₃ – GeS₂

| Сполука | ПГ | X – Y | Значення міжатомних відстаней | | | | | |
|----------------------------------|-------|---------|-------------------------------|---------------------|----------------------|--------------------|---------------------|-------|
| | | | Розрахункові, нм | | Експериментальні, нм | | | |
| | | | Σ Γ _{ков.} | Σ Γ _{іон.} | Γ _{мін.} | Γ _{макс.} | Γ _{серед.} | |
| Sb ₂ S ₃ | Pbnm | Sb1 – S | 0,242 | 0,272 | 0,250 | 0,252 | 0,251 | 0,260 |
| | | Sb2 – S | | | 0,238 | 0,284 | 0,268 | |
| Cu ₃ SbS ₃ | I-43m | Cu – S | 0,219 | 0,28 | 0,223 | 0,223 | 0,223 | |
| | | Sb – S | 0,242 | 0,272 | 0,244 | 0,244 | 0,244 | |
| CuSbS ₂ | Pnma | Cu – S | 0,219 | 0,28 | 0,225 | 0,233 | 0,230 | |
| | | Sb – S | 0,242 | 0,272 | 0,244 | 0,257 | 0,253 | |

* Cu₂S, GeS₂, Cu₂GeS₃, Cu₄GeS₄, Cu₈GeS₆ (див. Дод. Б.1);

Додаток Б.5

Система Ag₂S – GeS₂ – P₂S₅

| Сполука | ПГ | X – Y | Значення міжатомних відстаней | | | | | |
|----------------------------------|--------------------|---------|-------------------------------|---------------------|----------------------|--------------------|---------------------|-------|
| | | | Розрахункові, нм | | Експериментальні, нм | | | |
| | | | Σ Γ _{ков.} | Σ Γ _{іон.} | Γ _{мін.} | Γ _{макс.} | Γ _{серед.} | |
| Ag ₂ S | Im-3m | Ag – S | 0,236 | 0,295 | 0,273 | 0,273 | 0,273 | |
| Ag ₂ GeS ₃ | Cmc 2 ₁ | Ag – S | 0,236 | 0,295 | 0,237 | 0,275 | 0,258 | |
| | | Ge – S | 0,224 | 0,226 | 0,215 | 0,236 | 0,226 | |
| Ag ₈ GeS ₆ | Pna 2 ₁ | Ag1 – S | 0,236 | 0,295 | 0,251 | 0,307 | 0,266 | 0,262 |
| | | Ag2 – S | | | 0,258 | 0,270 | 0,263 | |
| | | Ag3 – S | | | 0,255 | 0,294 | 0,271 | |
| | | Ag4 – S | | | 0,254 | 0,259 | 0,256 | |
| | | Ag5 – S | | | 0,249 | 0,275 | 0,260 | |
| | | Ag6 – S | | | 0,256 | 0,275 | 0,266 | |
| | | Ag7 – S | | | 0,250 | 0,257 | 0,253 | |
| Ge – S | 0,224 | 0,226 | 0,220 | 0,223 | 0,221 | | | |
| Ag ₇ PS ₆ | P2 ₁ 3 | Ag1 – S | 0,236 | 0,295 | 0,249 | 0,272 | 0,261 | 0,263 |
| | | Ag2 – S | | | 0,248 | 0,308 | 0,265 | |
| | | P – S | 0,208 | 0,217 | 0,210 | 0,218 | 0,216 | |

Продовження Табл. Б.5

| | | | | | | | | |
|---|--------------------|---------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| Ag ₃ PS ₄ | Pmn 2 ₁ | Ag1 – S | 0,236 | 0,295 | 0,255 | 0,262 | 0,258 | 0,257 |
| | | Ag2 – S | | | 0,251 | 0,259 | 0,255 | |
| | | P – S | | | 0,208 | 0,217 | 0,204 | |
| Ag ₄ P ₂ S ₇ | B 2/b | Ag1 – S | 0,236 | 0,295 | 0,252 | 0,272 | 0,262 | 0,264 |
| | | Ag2 – S | | | 0,254 | 0,288 | 0,265 | |
| | | P – S | | | 0,208 | 0,217 | 0,201 | |
| | C 2/c | Ag1 – S | 0,236 | 0,295 | 0,33 | 0,272 | 0,203 | 0,210 |
| | | Ag2 – S | | | 0,138 | 0,257 | 0,216 | |
| | | P – S | | | 0,208 | 0,217 | ... | |
| AgPS ₃ | C 2/m | Ag – S | 0,236 | 0,295 | 0,266 | 0,266 | 0,266 | |
| | | P – S | 0,208 | 0,217 | 0,198 | 0,212 | 0,206 | |

Додаток Б.6

Система Ag₂S – SnS₂ – P₂S₅

| Сполука | ПГ | X – Y | Значення міжатомних відстаней | | | | | |
|----------------------------------|--------------------|---------|-------------------------------|---------------------|----------------------|--------------------|---------------------|-------|
| | | | Розрахункові, нм | | Експериментальні, нм | | | |
| | | | Σ r _{ков.} | Σ r _{іон.} | r _{мін.} | r _{макс.} | r _{серед.} | |
| Ag ₈ SnS ₆ | Pna 2 ₁ | Ag2 – S | 0,236 | 0,295 | 0,260 | 0,272 | 0,265 | 0,264 |
| | | Ag3 – S | | | 0,256 | 0,297 | 0,273 | |
| | | Ag4 – S | | | 0,256 | 0,262 | 0,258 | |
| | | Ag5 – S | | | 0,252 | 0,278 | 0,262 | |
| | | Ag6 – S | | | 0,259 | 0,280 | 0,269 | |
| | | Ag7 – S | | | 0,252 | 0,259 | 0,255 | |
| | | Sn – S | 0,243 | 0,249 | 0,222 | 0,224 | 0,223 | |

* Ag₂S (див. Дод. Б.5); SnS₂ (див. Дод. Б.2); P₂S₅ (див. Дод. Б.1); Ag₇PS₆, Ag₃PS₄, Ag₄P₂S₇, AgPS₃ (див. Дод. Б.5);

Додаток Б.7

Система Ag₂S – As₂S₃ – GeS₂

| Сполука | ПГ | X – Y | Значення міжатомних відстаней | | | | | |
|----------------------------------|-------|---------|-------------------------------|---------------------|----------------------|--------------------|---------------------|-------|
| | | | Розрахункові, нм | | Експериментальні, нм | | | |
| | | | Σ r _{ков.} | Σ r _{іон.} | r _{мін.} | r _{макс.} | r _{серед.} | |
| Ag ₃ AsS ₃ | R3c | Ag – S | 0,236 | 0,295 | 0,264 | 0,270 | 0,268 | |
| | | As – S | 0,222 | 0,251 | 0,222 | 0,222 | 0,222 | |
| AgAsS ₂ | A 2/a | Ag1 – S | 0,236 | 0,295 | 0,251 | 0,284 | 0,265 | 0,270 |
| | | Ag2 – S | | | 0,252 | 0,290 | 0,266 | |
| | | Ag3 – S | | | 0,267 | 0,3 | 0,284 | |
| | | Ag4 – S | | | 0,257 | 0,269 | 0,263 | |
| | | As – S | 0,222 | 0,251 | 0,224 | 0,231 | 0,228 | |
| | | R - 3 | Ag – S | 0,236 | 0,295 | 0,260 | 0,273 | 0,265 |
| | | As – S | 0,222 | 0,251 | 0,222 | 0,231 | 0,227 | |

* Ag₂S (див. Дод. Б.5); As₂S₃ (див. Дод. Б.3); GeS₂ (див. Дод. Б.1); Ag₂GeS₃, Ag₈GeS₆ (див. Дод. Б.5);

Система $\text{Ag}_2\text{S} - \text{Sb}_2\text{S}_3 - \text{GeS}_2$

| Сполука | ПГ | X – Y | Значення міжатомних відстаней | | | | |
|---------------------------|---------|--------|-------------------------------|--------------------------|----------------------|--------------------|---------------------|
| | | | Розрахункові, нм | | Експериментальні, нм | | |
| | | | $\Sigma r_{\text{ков.}}$ | $\Sigma r_{\text{іон.}}$ | $r_{\text{мін.}}$ | $r_{\text{макс.}}$ | $r_{\text{серед.}}$ |
| Ag_3SbS_3 | $R3c$ | Ag – S | 0,236 | 0,295 | 0,241 | 0,290 | 0,257 |
| | | Sb – S | 0,242 | 0,272 | 0,245 | 0,245 | 0,245 |
| | $R3c$ | Ag – S | 0,236 | 0,295 | 0,258 | 0,274 | 0,268 |
| | | Sb – S | 0,242 | 0,272 | 0,240 | 0,240 | 0,240 |
| AgSbS_2 | $Fm-3m$ | Ag – S | 0,236 | 0,295 | ... | ... | ... |
| | | Sb – S | 0,242 | 0,272 | 0,280 | 0,280 | 0,280 |

* Ag_2S (див. Дод. Б.5); Sb_2S_3 (див. Дод. Б.4); GeS_2 (див. Дод. Б.1); Ag_2GeS_3 , Ag_8GeS_6 (див. Дод. Б.5);

Графічні залежності міжатомних відстаней для сполук квазіпотрійних систем

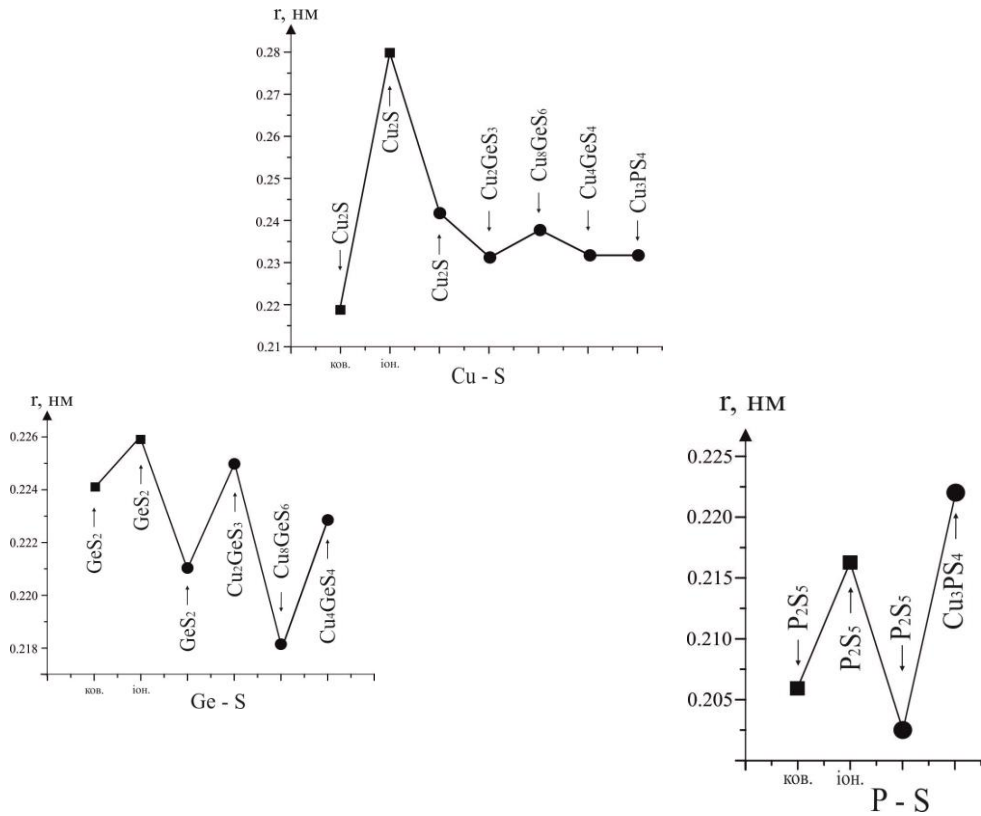


Рис. В.1. Графічна залежність розрахункових (■) та експериментальних (●) міжатомних відстаней для сполук системи $\text{Cu}_2\text{S} - \text{GeS}_2 - \text{P}_2\text{S}_5$

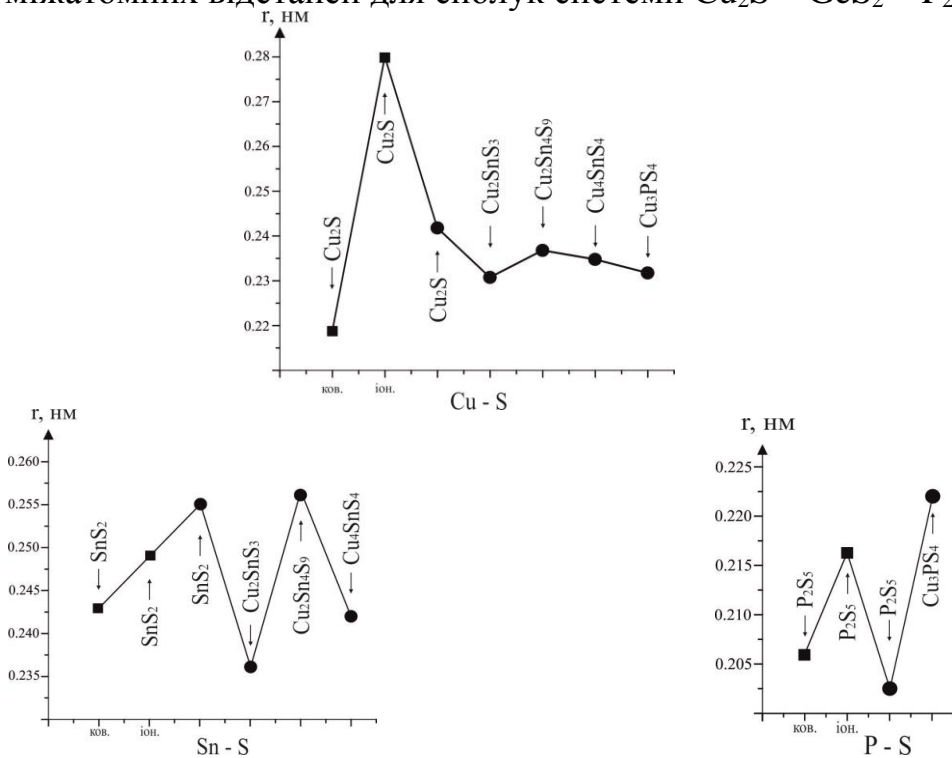


Рис. В.2. Графічна залежність розрахункових (■) та експериментальних (●) міжатомних відстаней для сполук системи $\text{Cu}_2\text{S} - \text{SnS}_2 - \text{P}_2\text{S}_5$

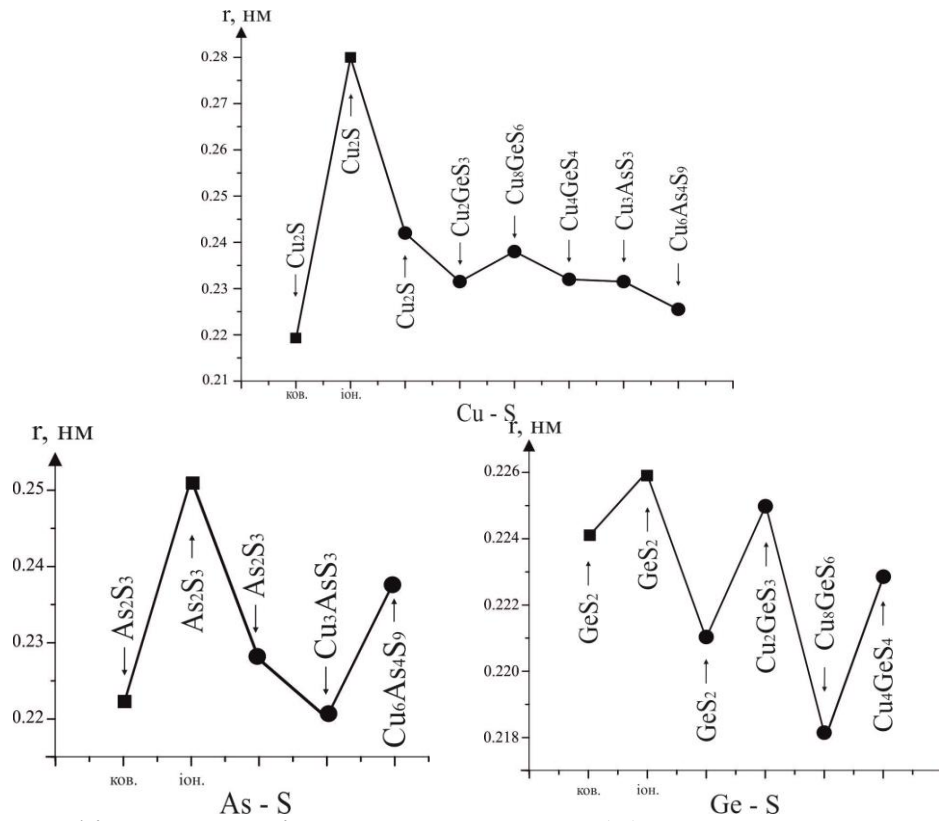


Рис. В.3. Графічна залежність розрахункових (■) та експериментальних (●) міжатомних відстаней для сполук системи $\text{Cu}_2\text{S} - \text{As}_2\text{S}_3 - \text{GeS}_2$

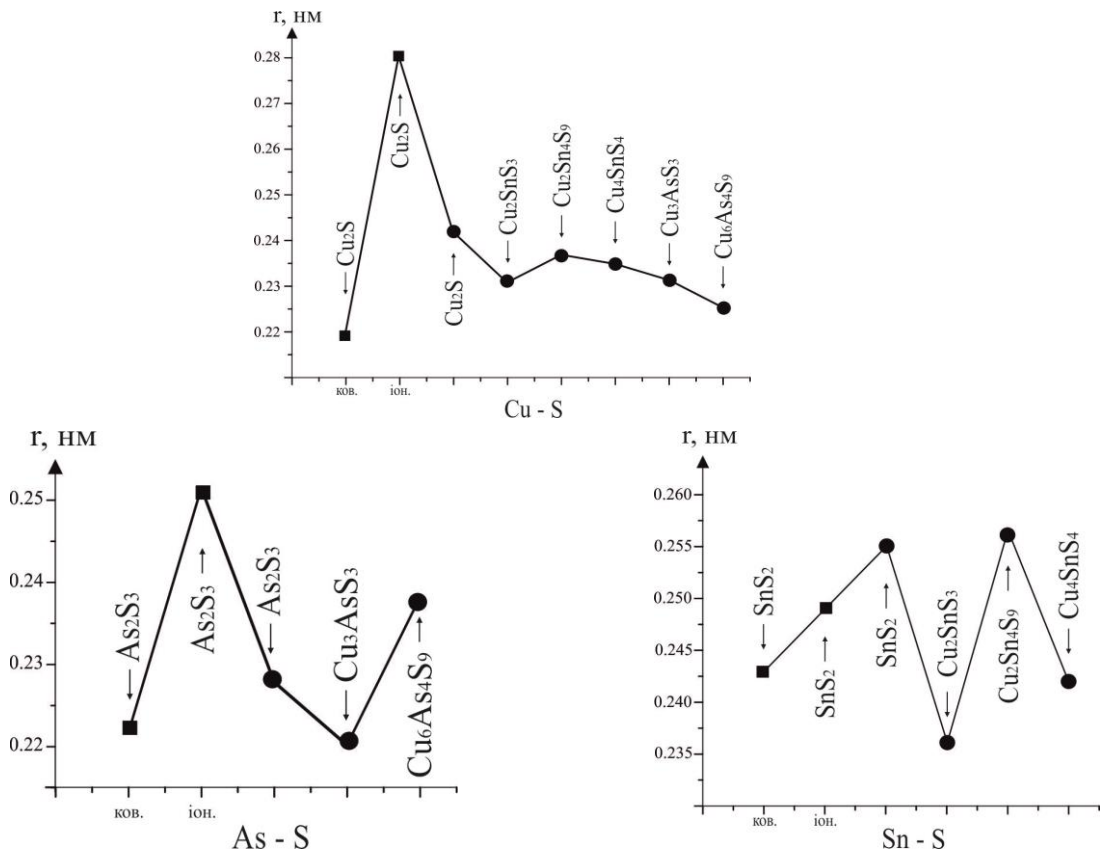


Рис. В.4. Графічна залежність розрахункових (■) та експериментальних (●) міжатомних відстаней для сполук системи $\text{Cu}_2\text{S} - \text{As}_2\text{S}_3 - \text{SnS}_2$

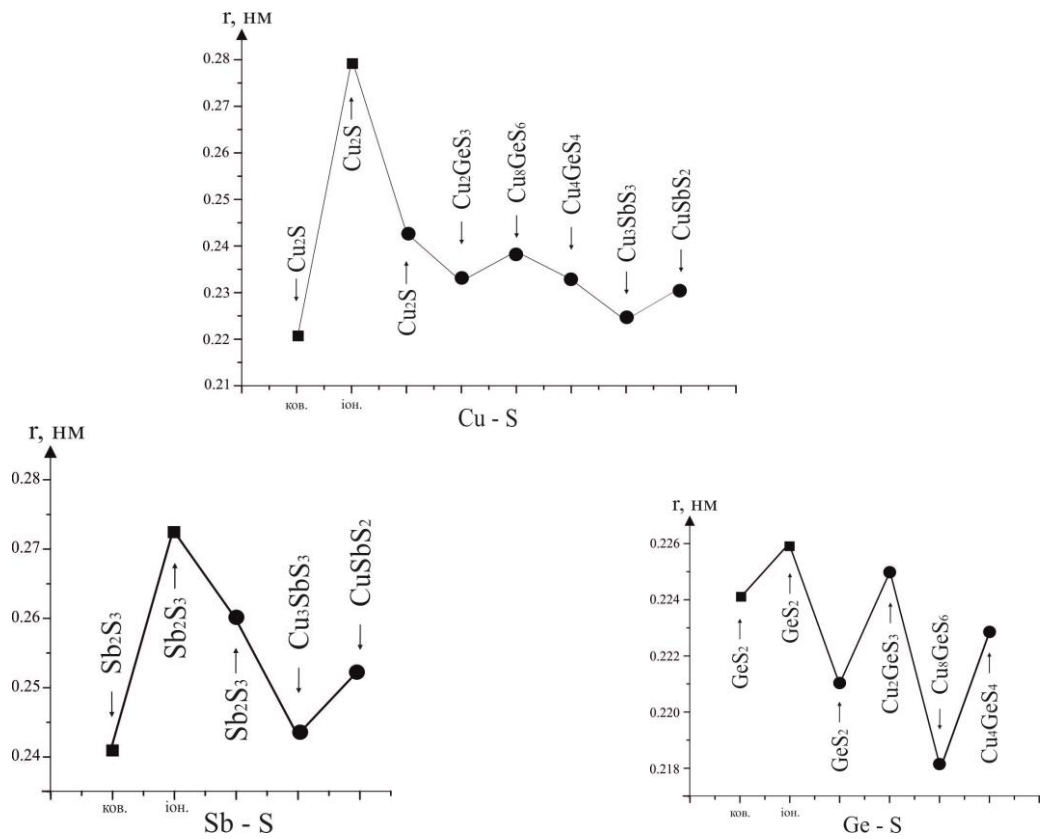


Рис. В.5. Графічна залежність розрахункових (■) та експериментальних (●) міжатомних відстаней для сполук системи $\text{Cu}_2\text{S} - \text{Sb}_2\text{S}_3 - \text{GeS}_2$

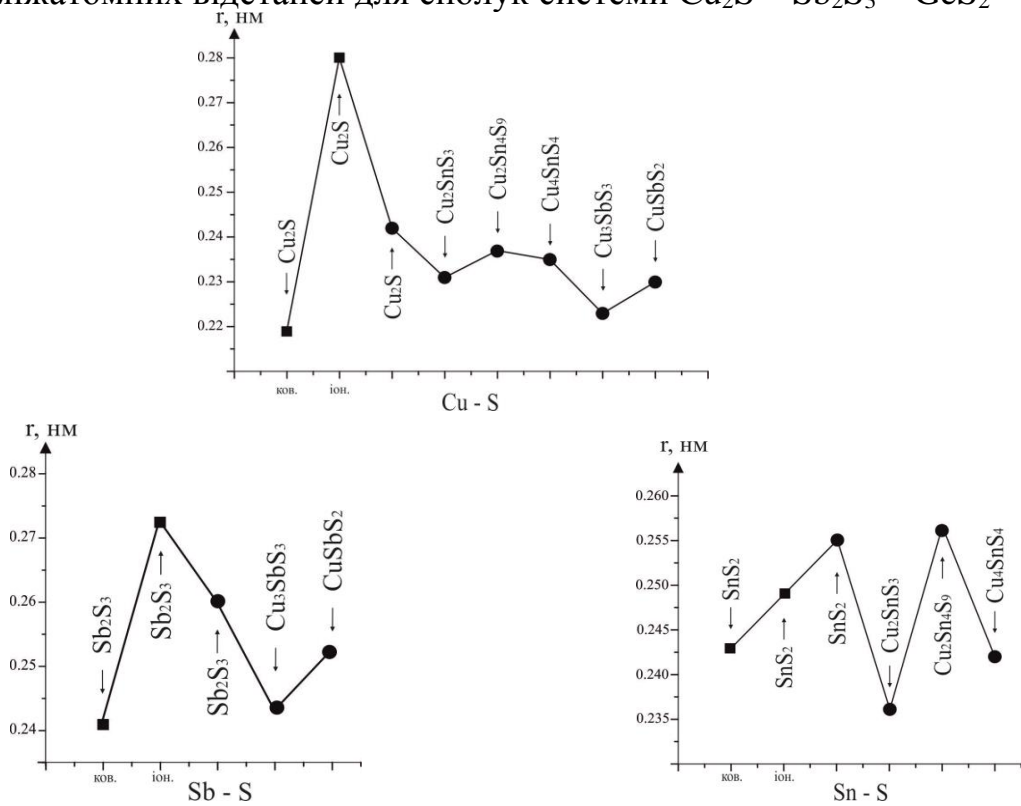


Рис. В.6. Графічна залежність розрахункових (■) та експериментальних (●) міжатомних відстаней для сполук системи $\text{Cu}_2\text{S} - \text{Sb}_2\text{S}_3 - \text{SnS}_2$

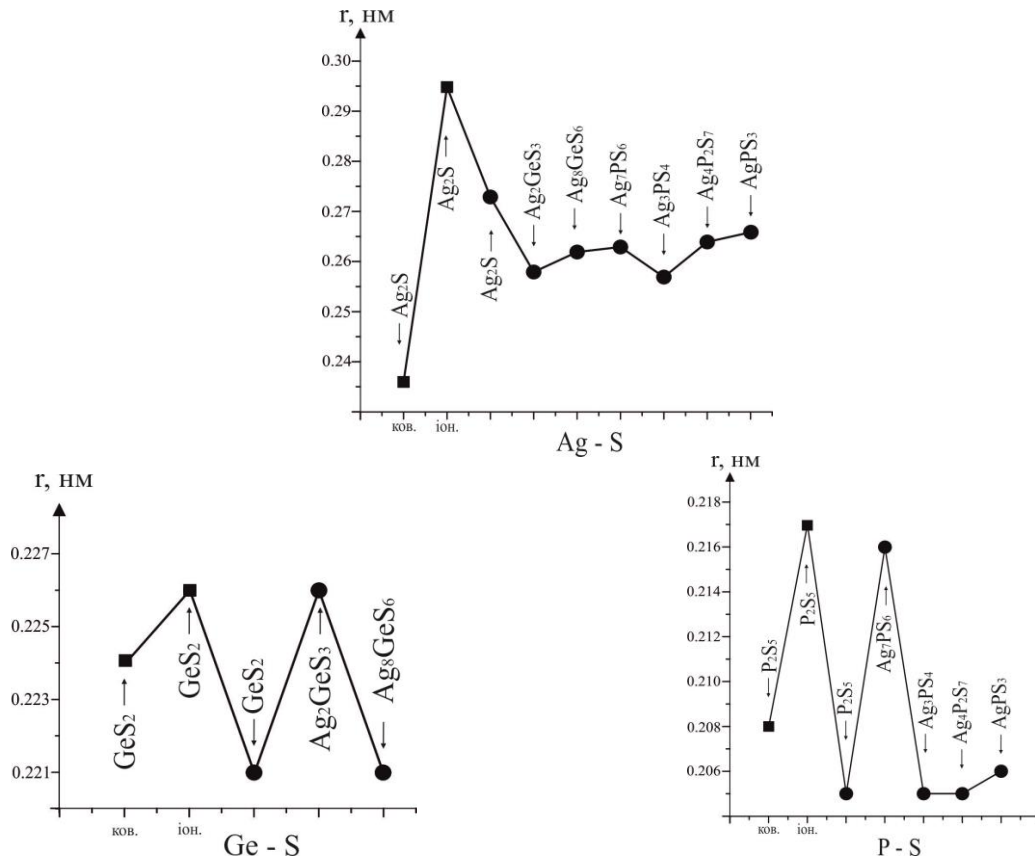


Рис. В.7. Графічна залежність розрахункових (■) та експериментальних (●) міжатомних відстаней для сполук системи $Ag_2S - GeS_2 - P_2S_5$

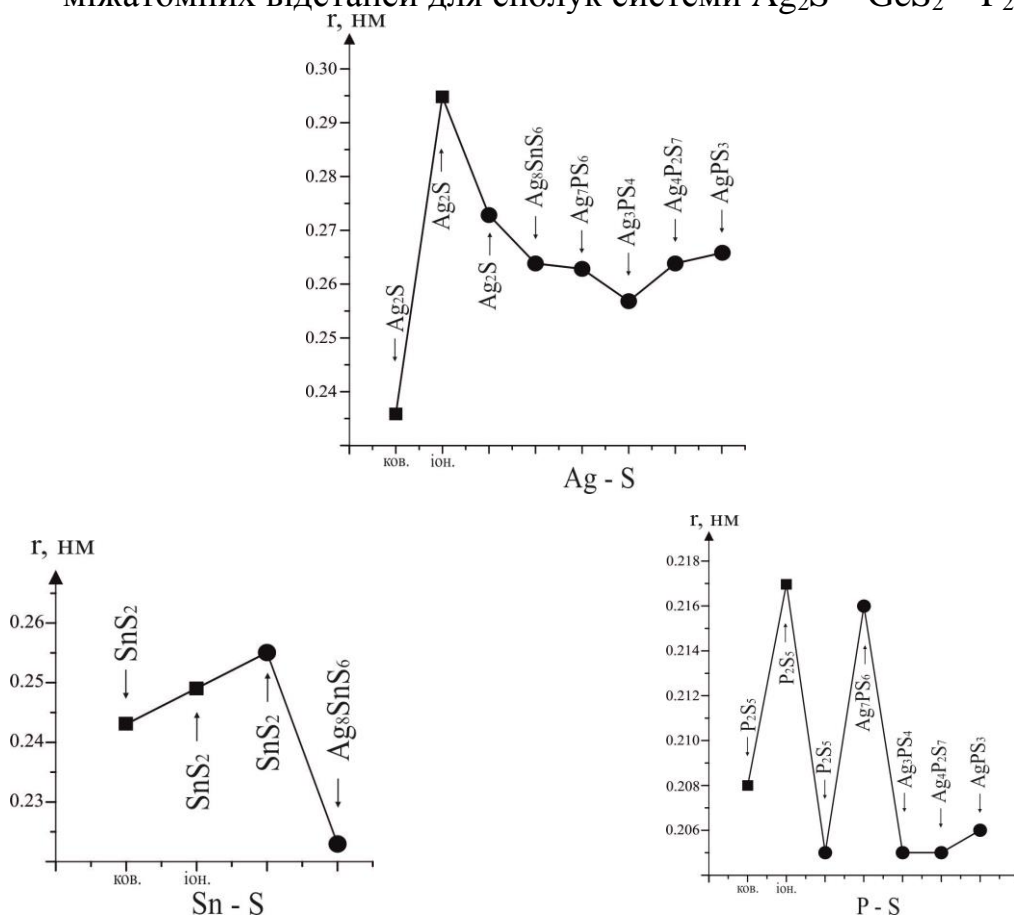


Рис. В.8. Графічна залежність розрахункових (■) та експериментальних (●) міжатомних відстаней для сполук системи $Ag_2S - SnS_2 - P_2S_5$

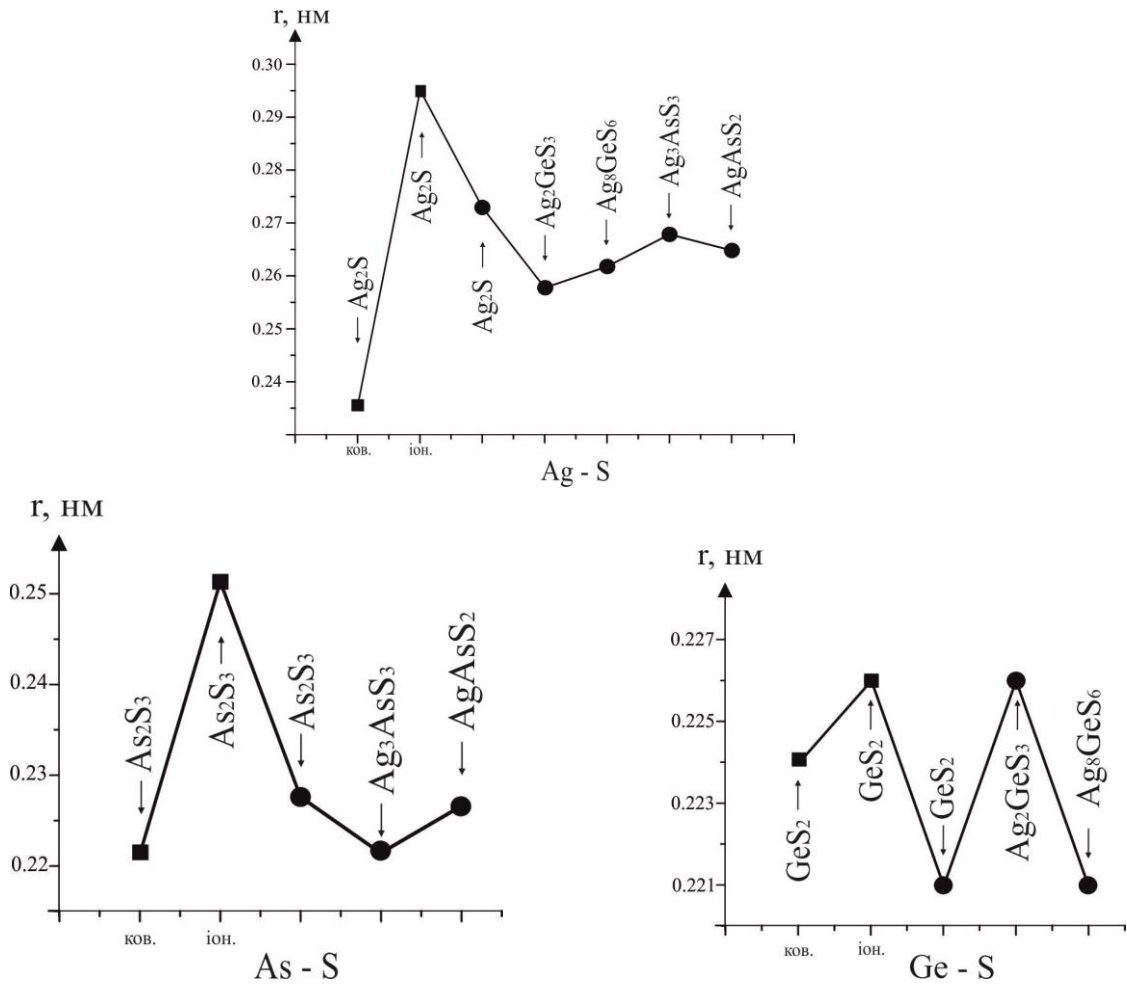


Рис. В.9. Графічна залежність розрахункових (■) та експериментальних (●) міжатомних відстаней для сполук системи $Ag_2S - As_2S_3 - GeS_2$

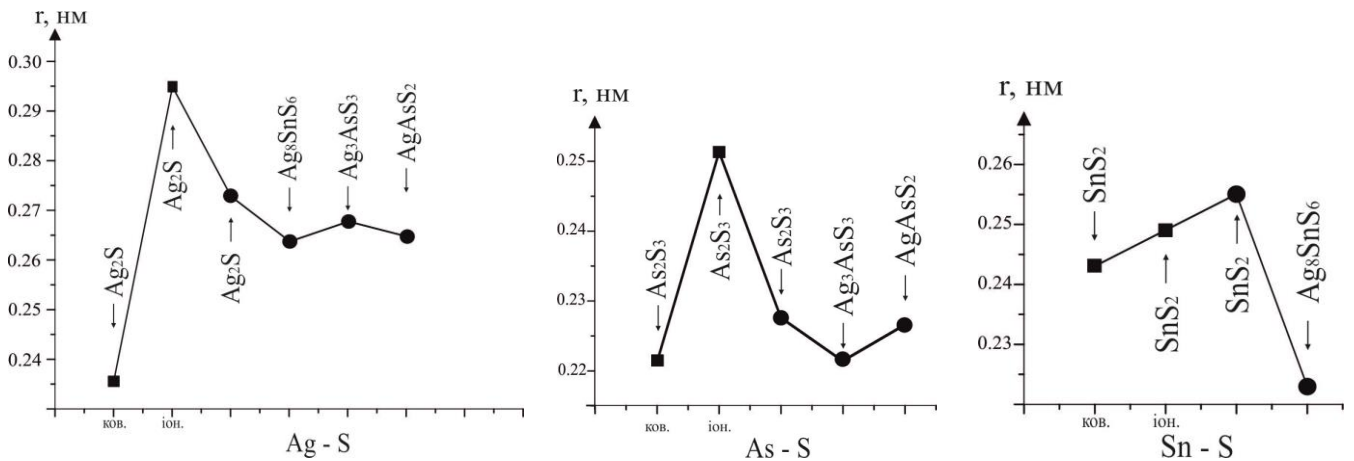


Рис. В.10. Графічна залежність розрахункових (■) та експериментальних (●) міжатомних відстаней для сполук системи $Ag_2S - As_2S_3 - SnS_2$

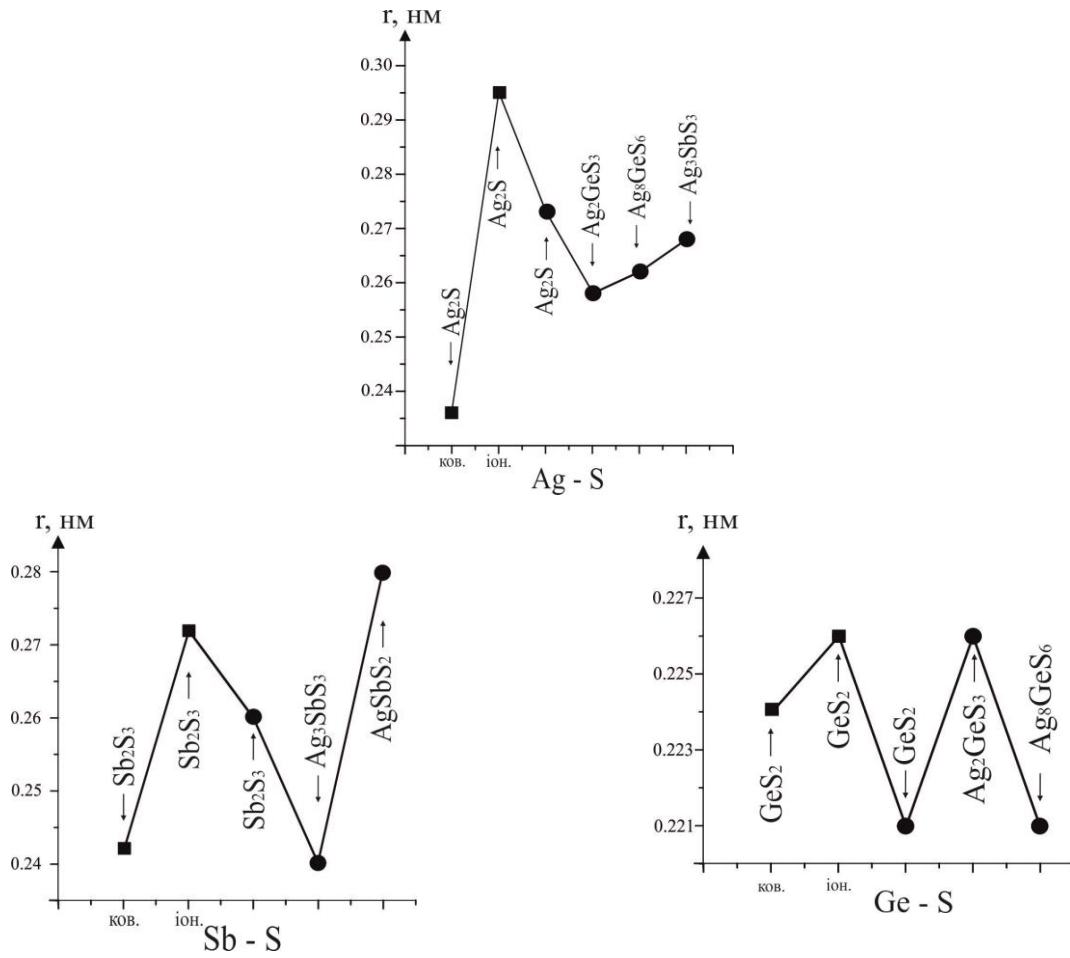


Рис. В.11. Графічна залежність розрахункових (■) та експериментальних (●) міжатомних відстаней для сполук системи $\text{Ag}_2\text{S} - \text{Sb}_2\text{S}_3 - \text{GeS}_2$

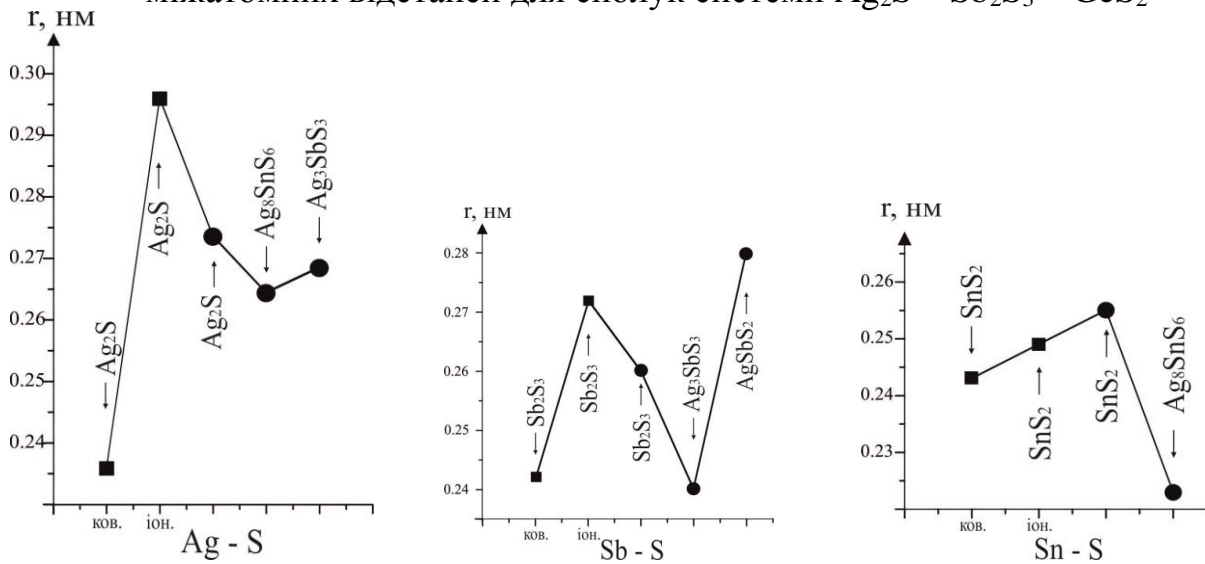
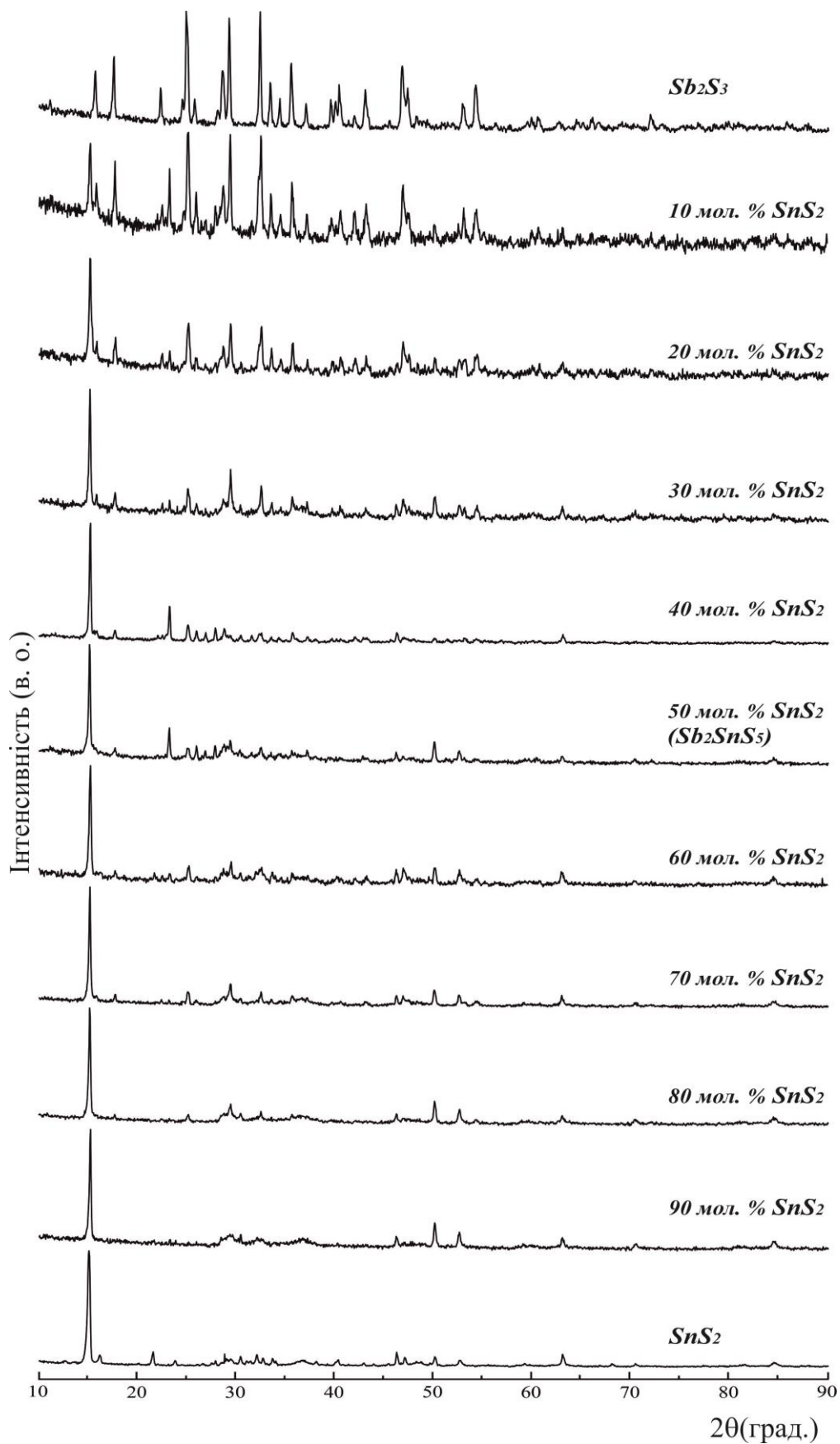


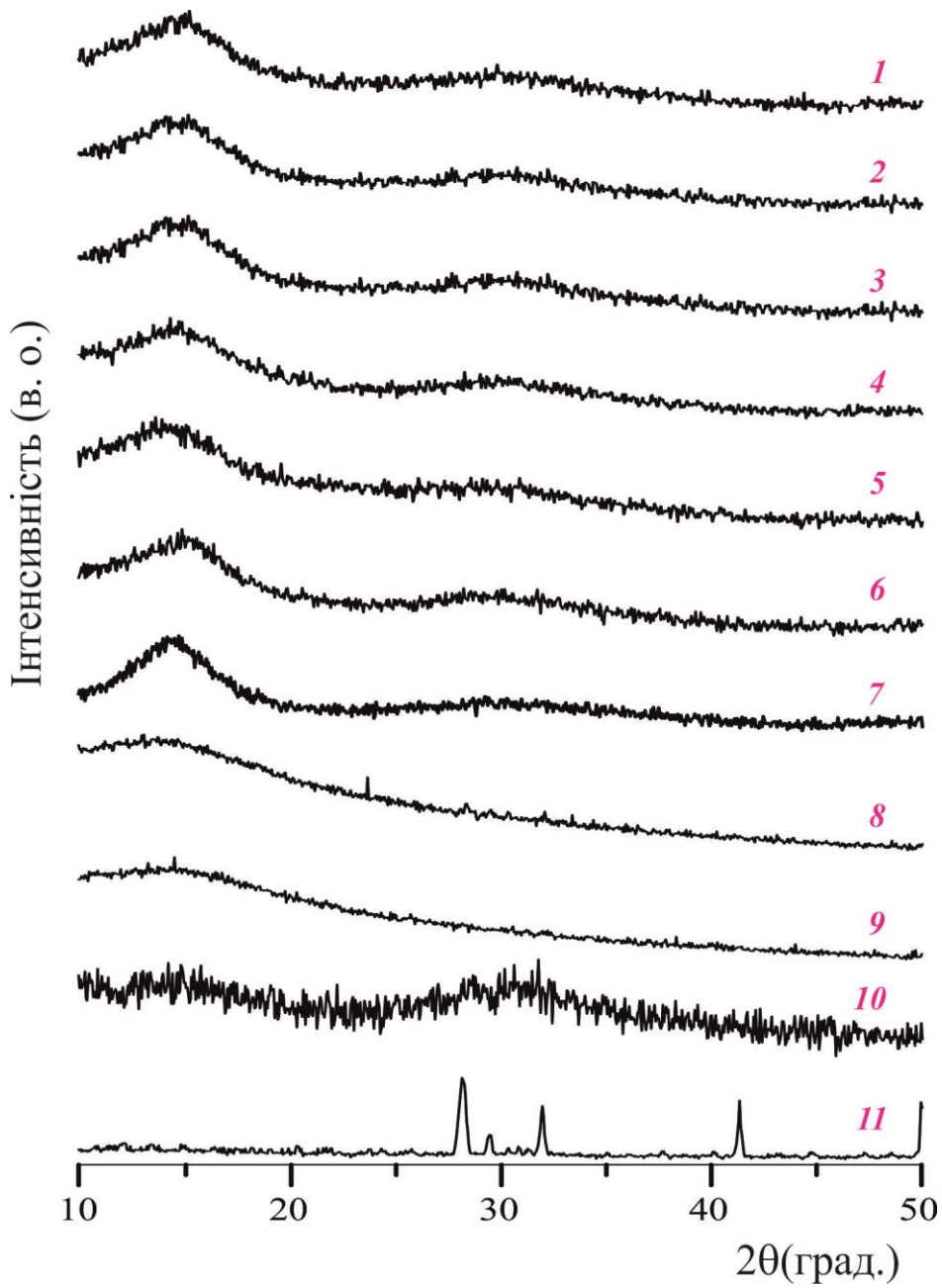
Рис. В.12. Графічна залежність розрахункових (■) та експериментальних (●) міжатомних відстаней для сполук системи $\text{Ag}_2\text{S} - \text{Sb}_2\text{S}_3 - \text{SnS}_2$

Кристалографічні характеристики тернарних сполук за температури 500 К

| Сполука | Сингонія | ПГ | Параметри ґратки, нм | | |
|--|---------------|------------------------------------|------------------------|-----------|------------|
| | | | <i>a</i> | <i>b</i> | <i>c</i> |
| Cu ₈ GeS ₆ | орторомбічна | <i>Pmn2</i> ₁ | 0,70409 | 0,6858 | 0,9861 |
| Cu ₄ GeS ₄ | моноклінна | <i>P2</i> ₁ / <i>c</i> | 0,9685 | 1,3159 | 0,99411 |
| | | | $\beta = 100,90^\circ$ | | |
| Cu ₂ GeS ₃ | ромбічна | <i>Imm2</i> | 1,1319 | 0,3759 | 0,5211 |
| Cu ₄ SnS ₄ | орторомбічна | <i>Pnma</i> | 1,35742 | 0,76993 | 0,64199 |
| Cu ₂ SnS ₃ | тетрагональна | <i>I-42m</i> | 0,5438(8) | ... | 1,0886(3) |
| Cu ₂ Sn ₄ S ₉ | тригональна | <i>R-3m</i> | 0,7152(3) | ... | 3,5281(6) |
| Cu ₇ PS ₆ | кубічна | <i>F-43m</i> | 0,9620(1) | ... | ... |
| Cu ₃ PS ₄ | орторомбічна | <i>Pmn2</i> ₁ | 0,7231(6) | 0,6298(8) | 0,5986(4) |
| Cu ₃ AsS ₃ | кубічна | <i>I-43m</i> | 1,022(6) | ... | ... |
| Cu ₆ As ₄ S ₉ | триклінна | <i>P1</i> | 0,9080(1) | 0,9838(4) | 0,9079(1) |
| Cu ₃ SbS ₃ | кубічна | <i>I-43m</i> | 1,0310(4) | ... | ... |
| CuSbS ₂ | орторомбічна | <i>Pnma</i> | 0,6025(3) | 0,3799(1) | 1,45063(9) |
| Ag ₈ GeS ₆ | кубічна | <i>F-43m</i> | 1,062(2) | ... | ... |
| | орторомбічна | <i>Pna2</i> ₁ | 1,0779(1) | 1,6212(3) | 0,6533(3) |
| Ag ₁₀ Ge ₃ S ₁₁ | моноклінна | <i>Cc</i> | 26,270(9) | 6,4987(2) | 25,0685(2) |
| | | | $\beta = 109,92^\circ$ | | |
| Ag ₂ GeS ₃ | орторомбічна | <i>Cmc2</i> ₁ | 1,1751(9) | 0,7059(2) | 0,6322(2) |
| Ag ₈ SnS ₆ | орторомбічна | <i>Pna2</i> ₁ | 1,5136(7) | 0,7326(2) | 1,05968(7) |
| | кубічна | <i>F-43m</i> | 1,083(7) | ... | ... |
| Ag ₂ SnS ₃ | моноклінна | <i>Cc</i> | 0,6038(4) | 0,5632(4) | 1,30968(7) |
| Ag ₄ Sn ₃ S ₈ | кубічна | <i>P4</i> ₁ / <i>32</i> | 1,0608(8) | ... | ... |
| Ag ₇ PS ₆ | кубічна | <i>F-43m</i> | 1,0309(1) | ... | ... |
| Ag ₃ PS ₄ | орторомбічна | <i>Pmn2</i> ₁ | 0,7647(2) | 0,6857(9) | 0,6506(1) |
| Ag ₄ P ₂ S ₇ | моноклінна | <i>C2</i> / <i>c</i> | 1,0779(1) | 1,6212(3) | 0,6533(3) |
| | | | $\beta = 106,8^\circ$ | | |
| AgPS ₃ | моноклінна | <i>C2</i> / <i>m</i> | 1,1210(9) | 0,6731(8) | 0,9980(6) |
| | | | $\beta = 126,8^\circ$ | | |
| Ag ₃ AsS ₃ | тригональна | <i>R3c</i> | 1,0998 | ... | 0,8632 |
| AgAsS ₂ | моноклінна | <i>C2</i> / <i>c</i> | 1,7231(7) | 0,7782(2) | 1,5192(3) |
| | | | 101,19° | | |
| Ag ₃ SbS ₃ | тригональна | <i>R3c</i> | 1,1057(8) | ... | 0,8720(1) |
| AgSbS ₂ | моноклінна | <i>Cc</i> | 1,2875(2) | 0,4406(9) | 1,3217(6) |
| | | | $\beta = 98,47^\circ$ | | |

Рис. Д. 1. Дифрактограми зразків системи $Sb_2S_3-SnS_2$

Дифрактограми склоподібних сплавів квазіпотрійних системи

Рис. Е.1. Дифрактограми сплавів системи $\text{Cu}_2\text{S} - \text{As}_2\text{S}_3 - \text{GeS}_2$

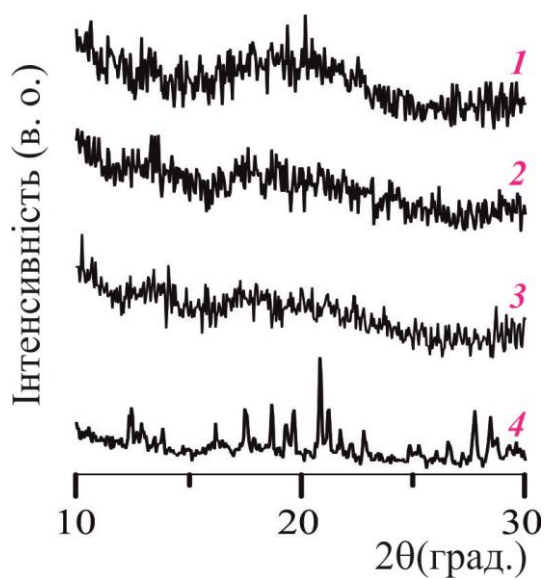


Рис. Е.2. Дифрактограми сплавів системи $\text{Cu}_2\text{S} - \text{As}_2\text{S}_3 - \text{SnS}_2$

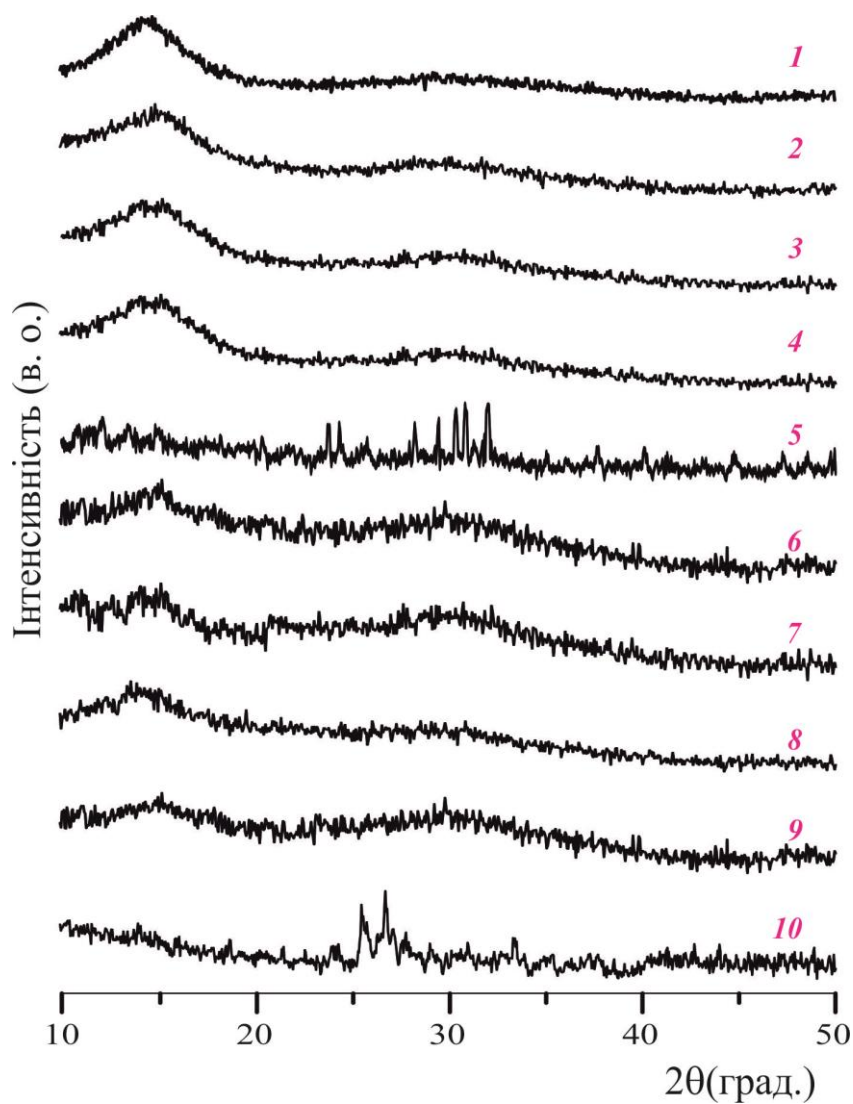


Рис. Е.3. Дифрактограми сплавів системи $\text{Ag}_2\text{S} - \text{GeS}_2 - \text{P}_2\text{S}_5$

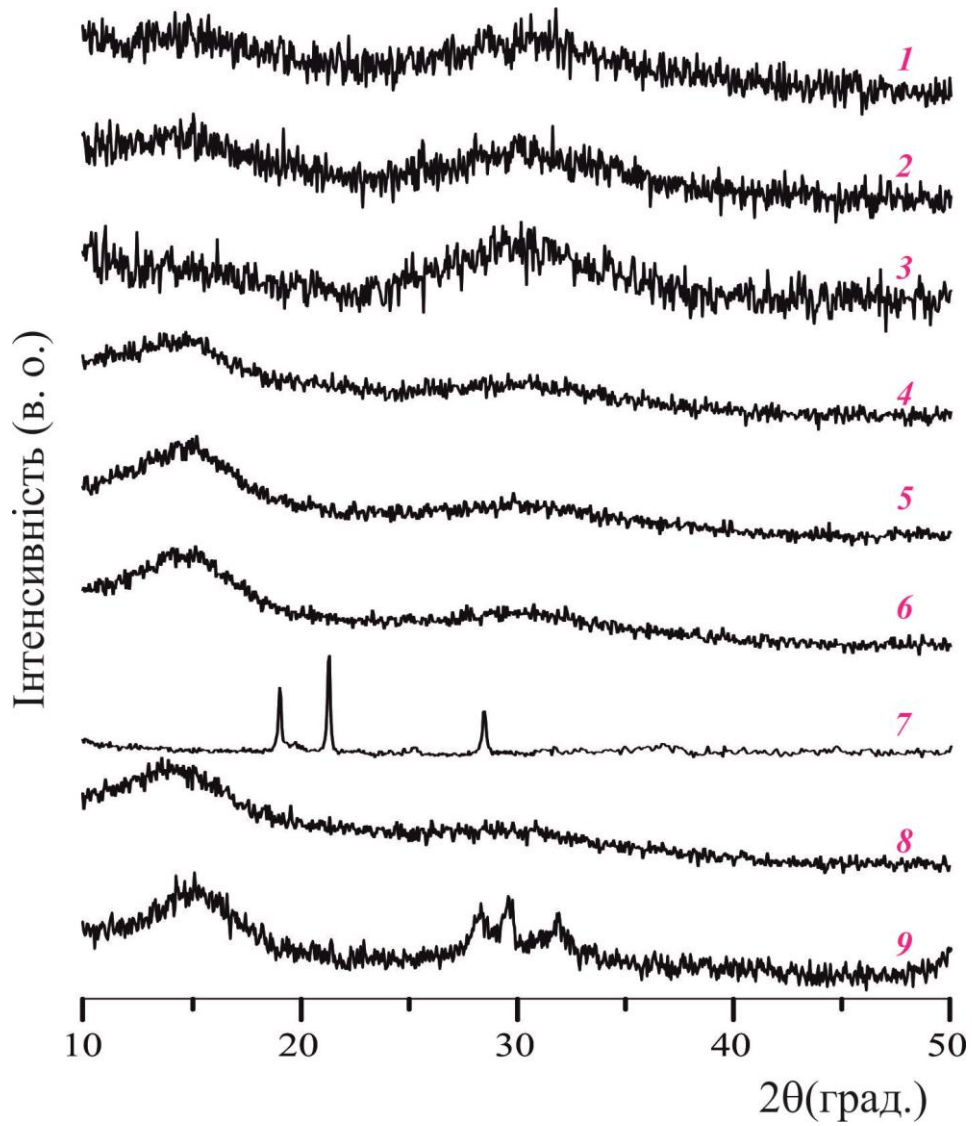


Рис. Е.4. Дифрактограми сплавів системи $\text{Ag}_2\text{S} - \text{As}_2\text{S}_3 - \text{GeS}_2$

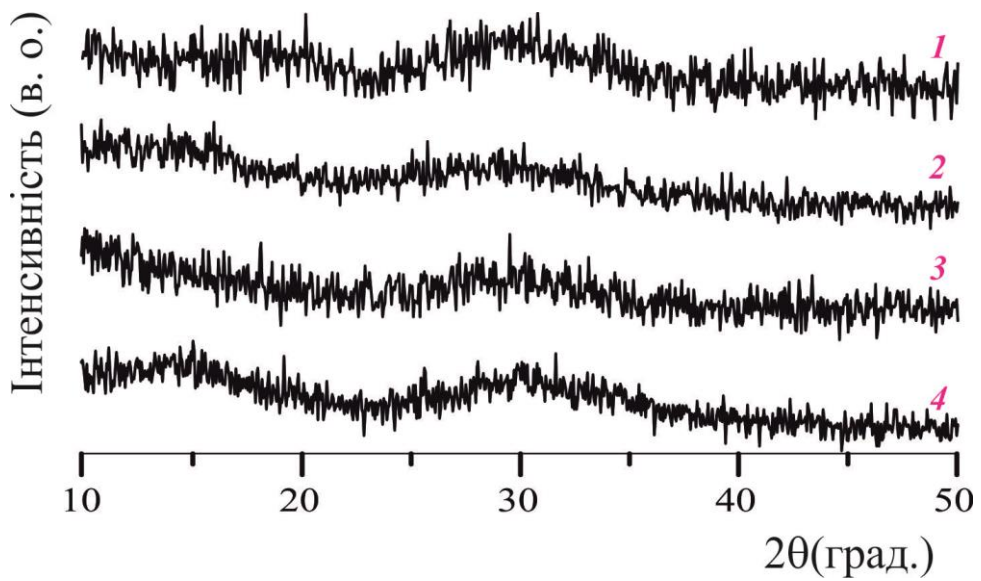


Рис. Е.5. Дифрактограми сплавів системи $\text{Ag}_2\text{S} - \text{Sb}_2\text{S}_3 - \text{GeS}_2$