

Волинський національний університет імені Лесі Українки

Міністерство освіти і науки України

Державний вищий навчальний заклад

«Ужгородський національний університет»

Міністерство освіти і науки України

Кваліфікаційна наукова  
праця на правах рукопису

КОЗАК ВАЛЕНТИНА СТЕПАНІВНА

УДК 546:544.344.3:544.236.2:546.[56+57+65+66+68](043.5)

## ДИСЕРТАЦІЯ

ФАЗОВІ РІВНОВАГИ У КВАЗІПОТРІЙНИХ СИСТЕМАХ НА ОСНОВІ

СПОЛУК  $A^I_2X$ ,  $B^{III}_2X_3$ ,  $R_2X_3$ ,  $A^IY$

( $A^I$ –Cu,Ag;  $B^{III}$ –Ga,In;  $R$ –Y,La,Pr,Ho,Er,Tm,Yb;  $X$ –S,Se ;

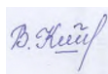
Y–Cl,Br,I) ТА ВЛАСТИВОСТІ ПРОМІЖНИХ ФАЗ І СТЕКОЛ

02.00.01 – неорганічна хімія

Природничі науки

Подається на здобуття наукового ступеня кандидата хімічних наук

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



В.С. Козак

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

Луцьк – 2021

## АНОТАЦІЯ

*Козак В.С.* Фазові рівноваги у квазіпотрійних системах на основі сполук  $A^I_2X$ ,  $B^{III}_2X_3$ ,  $R_2X_3$ ,  $A^IY$  ( $A^I$ —Cu,Ag;  $B^{III}$ —Ga,In;  $R$ —Y,La,Pr,Ho,Er,Tm,Yb;  $X$ —S,Se;  $Y$ —Cl,Br,I) та властивості проміжних фаз і стекол – кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата хімічних наук (доктора філософії) за спеціальністю 02.00.01 «Неорганічна хімія». – Волинський національний університет імені Лесі Українки, м. Луцьк. – Державний вищий навчальний заклад «Ужгородський національний університет», Ужгород, 2021.

Дисертаційна робота присвячена вивченню фазових рівноваг, властивостей проміжних фаз і стекол у системах  $Cu_2S(Se) - In_2S(Se)_3 - CuI$ ,  $Ga_2S_3 - In_2S_3 - La(Er)_2S_3$ ,  $Ga_2S_3 - La_{1,8}Pr_{0,2}S_3 - CuI$ ,  $Ga_2S_3 - La_2S_3 - AgCl(Br,I)$ . Вперше побудовано 6 ізотермічних перерізів систем  $Cu_2S(Se) - In_2S(Se)_3 - CuI$ ,  $La(Er)_2S_3 - Ga_2S_3 - In_2S_3$ ,  $Ga_2S_3 - La_2S_3 - CuI$  при 770 К, ізотермічний переріз системи  $Ga_2S_3 - La_2S_3 - AgBr$  при 670 К. Побудовано 6 діаграм стану, 8 політермічних перерізів систем  $Cu_2S(Se) - In_2S(Se)_3 - CuI$ , 2 проекції поверхонь ліквідусу систем  $Cu_2S(Se) - In_2S(Se)_3 - CuI$  на концентраційний трикутник. Вперше визначені області первинної кристалізації фаз, типи і координати нон- і моноваріантних рівноваг. Вперше встановлені межі твердих розчинів на основі бінарних, тернарних та тетрарних фаз в цих системах.

Методом РФА вперше встановлено утворення НРТР при 770 К у системах  $La_3Ga_{1,67-x}In_xS_7$ ,  $La_{3-x}Pr(Ho)_xGa_{1,67}S_7$ ,  $La_{3-x}Pr_xIn_{1,67}S_7$  з гексагональною структурою, пр.гр.  $R\bar{6}_3$ . Вперше побудовані ізотермічні перерізи квазіпотрійної системи  $Ga_2S_3 - La(Er)_2S_3 - In_2S_3$  при 770 К. Вперше методом монокристалу досліджена кристалічна структура нових тетрарних фаз загальної формули  $Ga_{2(2-x)}In_{2(1+x-y+z)}Y(Er,Yb)_{2(2+y-z)}S_{15}$ ,  $Ga_{2(2-x)}In_{2(1+x-y+z)}Tm_{2(2+y)}S_{15}$  (де  $x$  – сумарне значення зайнятості позицій In1, In2;  $y$  – значення зайнятості РЗМ;  $z$  – значення зайнятості In4). Вони

кристалізуються у моноклінній сингонії (пр. гр.  $C2/m$ ) у власному структурному типі. Методом порошку вперше досліджено кристалічну структуру нових тетрарних сполук  $\text{CuGa}_2\text{S}(\text{Se})_3\text{I}$ ,  $\text{AgGa}_2\text{Se}_3\text{Cl}(\text{Br})$ , що утворюється в бінарних системах  $\text{Cu}(\text{Ag})\text{Cl}(\text{Br},\text{I}) - \text{Ga}_2\text{S}(\text{Se})_3$ .

Вперше отримані стекла систем  $\text{Ga}_2\text{S}_3 - \text{La}_{1,8}\text{Pr}_{0,2}\text{S}_3 - \text{CuI}$ ,  $\text{Ga}_2\text{S}_3 - \text{La}_2\text{S}_3 - \text{AgBr}$  та визначено для них константу Грубі. Вперше досліджені спектри оптичного поглинання стекол складів: 66-х мол.%  $\text{Ga}_2\text{S}_3 - 30$  мол.%  $\text{La}_2\text{S}_3 - 4$  мол.%  $\text{AgCl}$ ,  $x = 0; 1; 3$  мол.%; 67-х мол.%  $\text{Ga}_2\text{S}_3 - 30$  мол.%  $\text{La}_2\text{S}_3 - 3$  мол.%  $\text{AgI}$ ,  $x = 0; 0,75; 1,5$  мол.% в діапазоні 4000-10500 Å. Встановлено, що стекла є прозорими у видимому діапазоні і містять вузькі смуги поглинання в Ербійовмісних зразках.

Ізотермічний переріз квазіпотрійної системи  $\text{Cu}_2\text{S} - \text{In}_2\text{S}_3 - \text{CuI}$  при 770 К побудований за результатами РФА зразків. В системі зафіксоване існування тетрарної сполуки  $\text{CuIn}_2\text{S}_3\text{I}$ , що була проіндексована в кубічній сингонії,  $a = 5,8013(1)$  Å. Протяжність  $\epsilon$ -твердих розчинів на її основі складає 48 – 54 мол. %  $\text{CuI}$ . Протяжність  $\delta'$ -твердих розчинів на основі  $\text{In}_2\text{S}_3$ , пр. гр.  $I-4_1/amd$  становить 7 мол.%. Значної розчинності на основі інших бінарних та тернарних сполук не було зафіксовано.

Проекція поверхні ліквідусу побудована за власними результатами дослідження двох діаграм стану  $\text{In}_2\text{S}_3 - \text{CuI}$ ,  $\text{CuInS}_2 - \text{CuI}$  та трьох політермічних перерізів  $\text{CuIn}_5\text{S}_8 - \text{CuIn}_2\text{S}_3\text{I}$ ,  $\text{CuInS}_2 - \text{CuIn}_2\text{S}_3\text{I}$ ,  $\text{CuInS}_2 - \text{“Cu}_3\text{SI”}$  методами РФА та ДТА. Проекція поверхні ліквідусу складається із областей первинної кристалізації  $\kappa$ -твердих розчинів на основі  $\text{Cu}_2\text{S}$ ,  $\alpha$ -твердих розчинів на основі високотемпературної модифікації  $\text{CuInS}_2$ ,  $\mu$ -твердих розчинів на основі  $\text{CuIn}_5\text{S}_8$ ,  $\delta$ -твердих розчинів на основі високотемпературної модифікації  $\text{In}_2\text{S}_3$ ,  $\epsilon$ -твердих розчинів на основі тетрарної сполуки  $\text{CuIn}_2\text{S}_3\text{I}$ ,  $\eta$ -твердих розчинів на основі  $\text{CuI}$ ,  $\beta$ -твердих розчинів на основі 2-BTM- $\text{CuInS}_2$  та  $\gamma$ -твердих розчинів на основі НТМ- $\text{CuInS}_2$ . Ці області розділені 18 моноваріантними кривими та 17 нонваріантними точками.

Система  $\text{CuInS}_2 - \text{CuI}$  є квазібінарною і розбиває досліджувану квазіпотрійну систему на дві підсистеми  $\text{Cu}_2\text{S} - \text{CuInS}_2 - \text{CuI}$  та  $\text{CuInS}_2 - \text{In}_2\text{S}_3 - \text{CuI}$ . У першій підсистемі відбувається наступні неваріантні перитектичні процеси:  $L_{U1} + \alpha(\text{CuInS}_2) \leftrightarrow \beta(\text{CuInS}_2) + \chi(\text{Cu}_2\text{S})$  (1183 K),  $L_{U2} + \beta(\text{CuInS}_2) \leftrightarrow \chi(\text{Cu}_2\text{S}) + \gamma(\text{CuInS}_2)$  (1143 K), та евтектичний  $L_{E2} \leftrightarrow \gamma(\text{CuInS}_2) + \eta(\text{CuI}) + \chi(\text{Cu}_2\text{S})$  (943 K). У підсистемі  $\text{CuInS}_2 - \text{In}_2\text{S}_3 - \text{CuI}$  проходять неваріантні перитектичні процеси:  $L_{U4} + \alpha(\text{CuInS}_2) \leftrightarrow \beta(\text{CuInS}_2) + \mu(\text{CuIn}_5\text{S}_8)$  (1243 K),  $L_{U5} + \beta(\text{CuInS}_2) \leftrightarrow \gamma(\text{CuInS}_2) + \mu(\text{CuIn}_5\text{S}_8)$  (1203 K),  $L_{U3} + \delta(\text{In}_2\text{S}_3) \leftrightarrow \mu(\text{CuIn}_5\text{S}_8) + \varepsilon(\text{CuIn}_2\text{S}_3\text{I})$  (1148 K),  $L_{U6} + \mu(\text{CuIn}_5\text{S}_8) \leftrightarrow \gamma(\text{CuInS}_2) + \varepsilon(\text{CuIn}_2\text{S}_3\text{I})$  (1033 K). При 898 K у точці  $E_1$  відбувається неваріантний евтектичний розпад  $L_{E1} \leftrightarrow \eta(\text{CuI}) + \varepsilon(\text{CuIn}_2\text{S}_3\text{I}) + \gamma(\text{CuInS}_2)$ .

За результатами РФА зразків системи був побудований ізотермічний переріз системи  $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{In}_2\text{Se}_3 - \text{CuI}$  при 770 K. В системі зафіксоване існування тетрарної сполуки  $\text{CuIn}_2\text{Se}_3\text{I}$ , що була проіндексована в кубічній сингонії. Існує розчинність на основі  $\text{CuIn}_2\text{Se}_3\text{I}$  ( $\theta$ -тверді розчини протяжністю більше 15 мол.% в системі  $\text{CuI} - \text{In}_2\text{Se}_3$  та до 10 мол.% в глибину концентраційного трикутника) та на основі  $\text{HTM-CuInSe}_2$  ( $\varepsilon$ -тверді розчини протяжністю до 6 мол.% в системі  $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{In}_2\text{Se}_3$  і до 10 мол.% в глибину концентраційного трикутника).

Проекція поверхні ліквідусу складається з полів первинної кристалізації  $\alpha$ -твердих розчинів на основі  $\text{Cu}_2\text{Se}$ ,  $\text{Cu}_3\text{InSe}_3$ ,  $\zeta$ -твердих розчинів на основі  $\text{BTM-CuInSe}_2$ ,  $\varepsilon$ -твердих розчинів на основі  $\text{HTM-CuInSe}_2$ ,  $\eta$ -твердих розчинів на основі  $\text{CuI}$ ,  $\delta$ -твердих розчинів на основі  $\text{BTM-In}_2\text{Se}_3$ ,  $\theta$ -твердих розчинів на основі сполуки  $\text{CuIn}_2\text{Se}_3\text{I}$ , сполук  $\text{CuIn}_5\text{Se}_8$ ,  $\text{CuIn}_{11}\text{Se}_{17}$ . Ці поля розділені 19 моноваріантними кривими та 19 неваріантними точками. Оскільки сполуки  $\text{CuIn}_3\text{Se}_5$ ,  $\text{CuIn}_7\text{Se}_{11}$  утворюється твердофазно, тому не існує областей їх первинної кристалізації на проекції поверхні ліквідусу даної системи.

При температурі 770 K побудовано ізотермічний переріз квазіпотрійної системи  $\text{Ga}_2\text{S}_3 - \text{In}_2\text{S}_3 - \text{La}_2\text{S}_3$ . В досліджуваній системі

зафіксоване утворення неперервних рядів твердих розчинів (НРТР) між  $\text{La}_3\text{Ga}_{1,67}\text{S}_7$  та  $\text{La}_3\text{In}_{1,67}\text{S}_7$ , зразки яких проіндексовані в гексагональній сингонії, пр. гр.  $P6_3$ , з параметрами комірки, що прямолінійно змінюються від  $a = 10,175(2) \text{ \AA}$ ,  $c = 6,063(1) \text{ \AA}$  для  $\text{La}_3\text{Ga}_{1,67}\text{S}_7$  до  $a = 10,191(3) \text{ \AA}$ ,  $c = 6,274(2) \text{ \AA}$  для  $\text{La}_3\text{In}_{1,67}\text{S}_7$ . Інші бінарні та тернарні сполуки утворюють незначні області гомогенності, між якими існує 14 двофазних областей, що обмежують відповідні трифазні області.

Вперше за результатами РФА встановлено, що у системах  $\text{Pr}(\text{Ho})_3\text{Ga}_{1,67}\text{S}_7 - \text{La}_3\text{Ga}_{1,67}\text{S}_7$  при 770 К утворюються НРТР. Всі зразки проіндексовані в гексагональній сингонії, пр. гр.  $P6_3$ , з прямолінійними змінами параметрів елементарних комірок. В системі  $\text{Pr}_3\text{In}_{1,67}\text{S}_7 - \text{La}_3\text{In}_{1,67}\text{S}_7$  утворюється неперервний ряд твердих розчинів. Всі зразки проіндексовані в гексагональній сингонії, пр. гр.  $P6_3$ , параметри комірки змінюються від  $a = 10,181(3) \text{ \AA}$ ,  $c = 6,265(3) \text{ \AA}$  для  $\text{Pr}_3\text{In}_{1,67}\text{S}_7$  до  $a = 10,191(3) \text{ \AA}$ ,  $c = 6,274(2) \text{ \AA}$  для  $\text{La}_3\text{In}_{1,67}\text{S}_7$ .

Ізотермічний переріз квазіпотрійної системи  $\text{Ga}_2\text{S}_3 - \text{In}_2\text{S}_3 - \text{Er}_2\text{S}_3$  при 770 К побудовано за результатами РФА. У системі вперше встановлено існування нової тетрарної фази складу  $\text{Ga}_{2,98}\text{In}_{2,66}\text{Er}_{4,37}\text{S}_{15}$ . Дифрактограма зразка була проіндексована у моноклінній сингонії (пр. гр.  $C2/m$ ), з параметрами  $a = 23,5181(17) \text{ \AA}$ ,  $b = 3,8064(3) \text{ \AA}$ ,  $c = 12,5592(9) \text{ \AA}$ ,  $\beta = 90,954(7)$ . Вперше методом монокристалу досліджена кристалічна структура нових тетрарних фаз загальної формули  $\text{Ga}_{2(2-x)}\text{In}_{2(1+x-y+z)}\text{Y}(\text{Er}, \text{Yb})_{2(2+y-z)}\text{S}_{15}$ ,  $\text{Ga}_{2(2-x)}\text{In}_{2(1+x-y+z)}\text{Tm}_{2(2+y)}\text{S}_{15}$  (де  $x$  – сумарне значення зайнятості позицій In1, In2;  $y$  – значення зайнятості РЗМ;  $z$  – значення зайнятості In4). Вони кристалізуються у моноклінній сингонії (пр. гр.  $C2/m$ ) у власному структурному типі. Крім того, у системі вперше було знайдено нову тернарну фазу  $\text{Er}_{3,36}\text{In}_{4,64}\text{S}_{12}$ , пр. гр.  $P12/m_1$ ,  $a = 10,987(2) \text{ \AA}$ ,  $b = 03,8664(7) \text{ \AA}$ ,  $c = 21,174(4) \text{ \AA}$ ,  $\beta = 96,66(2)$ . У системі існує 16 двофазних рівноваг, які обмежують відповідні трифазні області.

Розчинність на основі вихідних компонентів та тернарних сполук не перевищує 2 мол.%.

За результатами РФА побудований ізотермічний переріз квазіпотрійної системи  $\text{Ga}_2\text{S}_3 - \text{La}_2\text{S}_3 - \text{AgBr}$  при 670 К. У системі вперше встановлено існування нової тетрарної сполуки  $\text{AgGa}_2\text{S}_3\text{Br}$ , яка була проіндексована в тетрагональній сингонії. Також побудований ізотермічний переріз квазіпотрійної системи  $\text{Ga}_2\text{S}_3 - \text{La}_2\text{S}_3 - \text{CuI}$  при 770 К за результатами РФА. У системі вперше встановлено існування нової тетрарної сполуки  $\text{CuGa}_2\text{S}_3\text{I}$ , яка була проіндексована в тетрагональній сингонії.

Вперше методом порошку досліджено кристалічну структуру нових тетрарних сполук, що кристалізуються в тетрагональній сингонії, пр. гр. *I-4*, структурний тип  $\text{CuIn}_2\text{Te}_3\text{Cl}$ , з параметрами комірки:  $\text{CuGa}_2\text{S}_3\text{I}$  ( $a = 3,311(2) \text{ \AA}$ ,  $c = 10,4411(5) \text{ \AA}$ ),  $\text{CuGa}_2\text{Se}_3\text{I}$  ( $a = 5,5821(3) \text{ \AA}$ ,  $c = 10,981(2) \text{ \AA}$ ),  $\text{AgGa}_2\text{Se}_3\text{Cl}$  ( $a = 5,9789(3) \text{ \AA}$ ,  $c = 10,8592(7) \text{ \AA}$ ),  $\text{AgGa}_2\text{Se}_3\text{Br}$  ( $a = 5,9767(3) \text{ \AA}$ ,  $c = 10,8558(7) \text{ \AA}$ ).

За кімнатної температури досліджено спектри оптичного поглинання стекол системи  $\text{Ga}_2\text{S}_3 - \text{La}_2\text{S}_3 - \text{AgCl(I)}$  складів: 66-х мол.%  $\text{Ga}_2\text{S}_3 - 30$  мол.%  $\text{La}_2\text{S}_3 - 4$  мол.%  $\text{AgCl} - x$  мол.%  $\text{Ga}_2\text{S}_3$ ,  $x = 0; 1; 3$  мол.%; 67-х мол.%  $\text{Ga}_2\text{S}_3 - 30$  мол.%  $\text{La}_2\text{S}_3 - 3$  мол.%  $\text{AgI} - x$  мол.%  $\text{Ga}_2\text{S}_3$ ,  $x = 0; 0,75; 1,5$  мол.% в діапазоні 4000-10500  $\text{\AA}$ . Стекла є прозорими у видимому діапазоні і містять вузькі смуги поглинання в зразках легованих Ербієм. Збільшення вмісту Ербію приводить до зростання максимумів поглинання від 8,8  $\text{cm}^{-1}$  до 12,2  $\text{cm}^{-1}$ . У зразках з  $\text{AgCl}$  інтенсивність максимумів поглинання вища ніж з  $\text{AgI}$ , що пов'язано з переходом у збуджений стан більшої кількості іонів Ербію.

**Ключові слова:** халькогалогеніди, фазові рівноваги, ізотермічні перерізи, тверді розчини, кристалічна структура, склоутворення .

### Список публікацій здобувача

Наукові праці, в яких опубліковані основні наукові результати дисертації:

1. Іващенко І.А., Тищенко П.В., Галян В.В., Кевшин А.Г., **Козак В.С.**, Олексеюк І.Д. Фазові рівноваги в системах  $\text{La}_2\text{S}_3 - \text{Ga}_2\text{S}_3 - \text{In}_2\text{S}_3$ ,  $\text{Y}(\text{Ho}, \text{Pr})_3\text{Ga}_{1,67}\text{S}_7 - \text{La}_3\text{Ga}_{1,67}\text{S}_7$ ,  $\text{La}_3\text{In}_{1,67}\text{S}_7 - \text{La}_3\text{Ga}_{1,67}\text{S}_7$ ,  $\text{Pr}_3\text{In}_{1,67}\text{S}_7 - \text{La}_3\text{In}_{1,67}\text{S}_7$  при 770 К та фізичні властивості монокристалів  $(\text{Ga}_{70}\text{La}_{30})_2\text{S}_{300}$ ,  $(\text{Ga}_{69,75}\text{La}_{29,75}\text{Er}_{0,5})_2\text{S}_{300}$ . *Наук. Вісник Ужгород. ун-ту (Сер. Хімія)*. 2017. № 2. Вип. 38. С. 53 – 57.
2. **Козак В.С.**, Тищенко П.В., Олексеюк І.Д., Іващенко І.А., Гулай Л.Д. Кристалічна структура сполук  $\text{CuGa}_2\text{S}(\text{Se})_3\text{I}$ . *Наук. Вісник Одеського ун-ту (Сер. Хімія)*. 2019. № 4. Вип. 72. С. 63 – 69. [http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2019.4\(72\).185534](http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2019.4(72).185534)
3. Олексеюк І.Д., **Козак В.С.**, Іващенко І.А., Панкевич В.З. Фазові рівноваги в квазіпотрійній системі  $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{In}_2\text{Se}_3 - \text{CuI}$ . *Наук. Вісник Ужгород. ун-ту (Сер. Хімія)*. 2019. № 2. Вип. 42. С. 26 – 34.
4. **Козак В.С.**, Іващенко І.А., Олексеюк І.Д. Фазові рівноваги в квазіпотрійній системі  $\text{Cu}_2\text{S} - \text{In}_2\text{S}_3 - \text{CuI}$ . *Наук. Вісник Одеського ун-ту (Сер. Хімія)*. 2020. № 1. Вип. 73. С. 43 – 53. [http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2020.1\(73\).198313](http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2020.1(73).198313)
5. Ivashchenko I.A., **Kozak V.S.**, Olekseyuk I.D., Daszkiewicz M., Halyan V.V., Tyshchenko P.V., Shemet V.Ya., Gulay L.D. The phase equilibria in the  $\text{Er}_2\text{S}_3 - \text{In}_2\text{S}_3 - \text{Ga}_2\text{S}_3$  quasi-ternary system at 770 K and the properties of the intermediate compounds. *J. Solid State Chem.* 2020. № 228. P. 121339 (1-7). <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2020.121339>

Наукові праці, які засвідчують апробацію матеріалів дисертації:

6. **Козак В.С.**, Пацюкевич І.В., Пліс І.В., Іващенко І.А., Олексеюк І.Д. Ізотермічний переріз квазіпотрійної системи  $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{In}_2\text{Se}_3 - \text{CuI}$  за температури 770 К. *XII Міжнародна науково – практична конференція студентів та аспірантів «Молода наука Волині: пріоритети та*

*перспективи досліджень»*: матеріали конференції. 15-16 травня. Луцьк, 2018. С. 1040 – 1043.

**7.** Тищенко П.В., **Козак В.С.**, Іващенко І.А., Дашкевич М., Гулай Л.Д., Олексеюк І.Д. Кристалічна структура сполуки  $\text{Er}_4\text{Ga}_4\text{In}_2\text{S}_{15}$ . *IX Міжнародна наукова конференція «Релаксаційно, нелінійно, акустооптичні процеси і матеріали»*: тези доповідей. 1-5 червня. Луцьк, 2018. С. 99 – 101.

**8.** Gulay L.D., Daszkiewicz M., Tishchenko P.V., **Kozak V.S.**, Ivashchenko I.A., Olekseyuk I.D. Crystal structure of  $\text{Y}_4\text{Ga}_4\text{In}_2\text{S}_{15}$ . *The 60<sup>th</sup> Koneversatorium Krystalograficzne Polish Krystallographic Meeting*. 27 – 29 June. Wroclaw (Poland), 2018. P. 305 (A88).

**9.** **Козак В.С.**, Тищенко П.В., Іващенко І.А., Олексеюк І.Д. Ізотермічний переріз квазіпотрійної системи  $\text{Cu}_2\text{S} - \text{In}_2\text{S}_3 - \text{CuI}$  при температурі 770 К. *V Всеукраїнська науково-практична конференція молодих вчених та студентів «Фізика і хімія твердого тіла: стан, досягнення і перспективи»*: тези доповідей. 25-26 жовтня. Луцьк, 2018. С. 27 – 29.

**10.** **Козак В.С.**, Іващенко І.А., Олексеюк І.Д. Діаграма стану системи  $\text{In}_2\text{Se}_3 - \text{CuI}$ . *III Всеукраїнська наукова конференція «Актуальні задачі хімії: дослідження та перспективи»*: матеріали конференції. 17 квітня. Житомир, 2019. С. 200 – 201.

**11.** **Козак В.С.**, Остапюк О.О., Шаблій В.В., Іващенко І.А., Олексеюк І.Д. Діаграма стану системи  $\text{CuInSe}_2 - \text{CuIn}_2\text{Se}_3\text{I}$ . *XIII Міжнародна науково – практична конференція студентів та аспірантів «Молода наука Волині: пріоритети та перспективи досліджень»*: матеріали конференції. 14-15 травня. Луцьк, 2019. С. 900 – 902.

**12.** **Козак В.С.**, Іващенко І.А., Олексеюк І.Д. Проекція поверхні ліквідусу квазіпотрійної системи  $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{In}_2\text{Se}_3 - \text{CuI}$ . *III Міжнародна наукова конференція «Актуальні проблеми фундаментальних наук»*: тези доповідей. 1-5 червня. Луцьк, 2019. С. 60-61.



13. **Козак В.С.**, Олексеюк І.Д., Іващенко І.А. Діаграма стану системи  $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{CuI}$ . *XVII наукова конференція «Львівські хімічні читання – 2019»*: тези доповідей. 2-5 червня. Львів, 2019. 315.
14. **Kozak V.S.**, Gulay L.D., Tishchenko P.V., Ivashchenko I.A., Olekseyuk I.D. Crystal structure of  $\text{AgGa}_2\text{Se}_3\text{Cl}$ . *XIV International Conference on Crystal Chemistry of Intermetallic Compounds*. 22-26 September. Lviv, 2019. P. 110.
15. **Козак В.С.**, Олексеюк І.Д., Іващенко І.А. Склоутворення у системі  $\text{CuI} - \text{La}_{1,8}\text{Pr}_{0,2}\text{S}_3 - \text{Ga}_2\text{S}_3$ . *III Міжнародна науково-практична конференція молодих учених, студентів та аспірантів «Актуальні проблеми розвитку природничих та гуманітарних наук»*: тези доповідей. 5 грудня. Луцьк, 2019. С. 148 – 150.
16. **Козак В.С.**, Іващенко І.А., Олексеюк І.Д., Гулай Л.Д. Ізотермічний переріз квазіпотрійної системи  $\text{Ga}_2\text{S}_3 - \text{La}_2\text{S}_3 - \text{CuI}$  при 770 К. *VI всеукраїнська науково-практична конференція молодих вчених та студентів «Фізика і хімія твердого тіла. Стан, досягнення і перспективи»*: тези доповідей. 16-17 жовтня. Луцьк, 2020. С. 15 – 16.

## SUMMARY

*Kozak V.S.* Phase equilibria of quasi-triple systems based on the compounds of  $\text{A}^{\text{I}}_2\text{X}$ ,  $\text{B}^{\text{III}}_2\text{X}_3$ ,  $\text{R}_2\text{X}_3$ ,  $\text{A}^{\text{I}}\text{Y}$  ( $\text{A}^{\text{I}} - \text{Cu, Ag}$ ;  $\text{B}^{\text{III}} - \text{Ga, In}$ ;  $\text{R} - \text{Y, La, Pr, Ho, Er, Tm, Yb}$ ;  $\text{X} - \text{S, Se}$ ;  $\text{Y} - \text{Cl, Br, I}$ ) and properties of intermediate phases and glasses. – Qualifying scientific work equated to manuscript.

Ph.D. thesis (Chemistry), specialization 02.00.01 – Inorganic Chemistry. – Lesya Ukrainka Volyn National University, Lutsk. – Uzhgorod National University, Uzhgorod, 2021.

The work is devoted to the study of phase equilibria, properties of intermediate phases and glasses in systems  $\text{Cu}_2\text{S}(\text{Se}) - \text{In}_2\text{S}(\text{Se})_3 - \text{CuI}$ ,  $\text{Ga}_2\text{S}_3 - \text{In}_2\text{S}_3 - \text{La}(\text{Er})_2\text{S}_3$ ,  $\text{Ga}_2\text{S}_3 - \text{La}_{1,8}\text{Pr}_{0,2}\text{S}_3 - \text{CuI}$ ,  $\text{Ga}_2\text{S}_3 - \text{La}_2\text{S}_3 - \text{AgCl}(\text{Br, I})$ . 5 Isothermal sections have been built for the first time  $\text{Cu}_2\text{S}(\text{Se}) - \text{In}_2\text{S}(\text{Se})_3 - \text{CuI}$ ,  $\text{La}(\text{Er})_2\text{S}_3 - \text{Ga}_2\text{S}_3 - \text{In}_2\text{S}_3$  at 770 K, isothermal section  $\text{Ga}_2\text{S}_3 - \text{La}_2\text{S}_3 - \text{AgBr}$  at

670 K. 6 Phase diagrams, 8 polythermal sections of the  $\text{Cu}_2\text{S}(\text{Se}) - \text{In}_2\text{S}(\text{Se})_3 - \text{CuI}$  systems, 2 liquidus surface projections of the  $\text{Cu}_2\text{S}(\text{Se}) - \text{In}_2\text{S}(\text{Se})_3 - \text{CuI}$  systems on the concentration triangle have been built. For the first time the regions of primary crystallization, types and the coordinations of the non- and monovariant equilibria have been found. The regions of the solid solutions based on the binary, ternary and quaternary phases have been investigated in the systems.

For the first time, the existence of solid solutions  $\text{La}_3\text{Ga}_{1,67-x}\text{In}_x\text{S}_7$ ,  $\text{La}_{3-x}\text{Pr}(\text{Ho})_x\text{Ga}_{1,67}\text{S}_7$ ,  $\text{La}_{3-x}\text{Pr}_x\text{In}_{1,67}\text{S}_7$  has been established at 770 K according to the of X-ray analysis results. All samples have been indexed in hexagonal syngony, Sp.Gr.  $P6_3$ . The isothermal sections of the quasi-ternary systems  $\text{Ga}_2\text{S}_3 - \text{La}(\text{Er})_2\text{S}_3 - \text{In}_2\text{S}_3$  at 770 K have been constructed. For the first time, the structures of new quaternary compounds with general formulae  $\text{Ga}_{2(2-x)}\text{In}_{2(1+x-y+z)}\text{Y}(\text{Er}, \text{Yb})_{2(2+y-z)}\text{S}_{15}$ ,  $\text{Ga}_{2(2-x)}\text{In}_{2(1+x-y+z)}\text{Tm}_{2(2+y)}\text{S}_{15}$  (where  $x$  is the total occupancy of the In1, In2 positions;  $y$  is the occupancy of REM1;  $z$  – In4 occupancy) have been established by single method. They crystallize in monoclinic syngony, Sp. Gr.  $C2/m$  in their own structural type.

The crystal structures of the new quaternary  $\text{CuGa}_2\text{S}(\text{Se})_3\text{I}$ ,  $\text{AgGa}_2\text{Se}_3\text{Cl}(\text{Br})$  compounds that formed in the  $\text{Cu}(\text{Ag})\text{Cl}(\text{Br}, \text{I}) - \text{Ga}_2\text{S}(\text{Se})_3$  systems have been investigated for the first time by powder method.

The glasses from  $\text{Ga}_2\text{S}_3 - \text{La}_{1,8}\text{Pr}_{0,2}\text{S}_3 - \text{CuI}$ ,  $\text{Ga}_2\text{S}_3 - \text{La}_2\text{S}_3 - \text{AgBr}$  systems have been obtained for the first time. Optical absorption spectra of the glasses of the systems  $\text{Ga}_2\text{S}_3 - \text{La}_2\text{S}_3 - \text{AgCl}(\text{I})$  with the compositions: 66-x mol.%  $\text{Ga}_2\text{S}_3 - 30$  mol.%  $\text{La}_2\text{S}_3 - 4$  mol.%  $\text{AgCl}$ ,  $x = 0; 1; 3$  mol.%; 67-x mol.%  $\text{Ga}_2\text{S}_3 - 30$  mol.%  $\text{La}_2\text{S}_3 - 3$  mol.%  $\text{AgI}$ ,  $x = 0; 0,75; 1,5$  mol.% have been obtained in the range of 4000-10500 Å. They show that the glasses are transparent in the visible range and contain narrow absorption bands in Erbium doped samples.

Isothermal section of the quasi-ternary system  $\text{Cu}_2\text{S} - \text{In}_2\text{S}_3 - \text{CuI}$  at 770 K has been built according to the X-ray analysis results of samples. In the

system quaternary compound  $\text{CuIn}_2\text{S}_3\text{I}$  has been fixed and indexed in cubic syngony,  $a = 5,8013(1) \text{ \AA}$ . The length of  $\varepsilon$ -solid solutions based on is equal 48 - 54 mol. % CuI. The length of  $\delta'$ -solid solutions based on  $\text{In}_2\text{S}_3$ , sp. gr.  $I-4_1/amd$  is 7 mol.%. The large regions of the solid solutions based on binary, ternary and quaternary compounds do not exist in the investigated system at 770 K.

The liquidus surface projection of the  $\text{Cu}_2\text{S} - \text{In}_2\text{S}_3 - \text{CuI}$  has been built based on two phase diagrams of  $\text{In}_2\text{S}_3 - \text{CuI}$  and  $\text{CuInS}_2 - \text{CuI}$  systems and three polythermal sections  $\text{CuIn}_5\text{S}_8 - \text{CuIn}_2\text{S}_3\text{I}$ ,  $\text{CuInS}_2 - \text{CuIn}_2\text{S}_3\text{I}$ ,  $\text{CuInS}_2 - \text{“Cu}_3\text{SI”}$ , which have been constructed in this work. In addition, literature data about the interaction in  $\text{In}_2\text{S}_3 - \text{Cu}_2\text{S}$  and  $\text{Cu}_2\text{S} - \text{CuI}$  systems have been used. The liquidus surface projection consists from the areas of primary crystallization of  $\kappa$ -solid solutions based on  $\text{Cu}_2\text{S}$ ,  $\alpha$ -solid solutions based on HTM- $\text{CuInS}_2$ ,  $\beta$ -solid solutions based on 2-HTM- $\text{CuInS}_2$ ,  $\gamma$ -solid solutions based on LTM- $\text{CuInS}_2$ ,  $\mu$ -solid solutions based on  $\text{CuIn}_5\text{S}_8$ ,  $\delta$ -solid solutions based on HTM- $\text{In}_2\text{S}_3$ ,  $\varepsilon$ -solid solutions based on  $\text{CuIn}_2\text{S}_3\text{I}$ ,  $\eta$ -solid solutions based on CuI. These areas are separated by 18 mono-variant curves and 17 non-variant points.

The system  $\text{CuInS}_2 - \text{CuI}$  is quasi-binary and divides the studied quasi-ternary system into two subsystems  $\text{Cu}_2\text{S} - \text{CuInS}_2 - \text{CuI}$  and  $\text{CuInS}_2 - \text{In}_2\text{S}_3 - \text{CuI}$ . In the first subsystem the following nonvariant processes take place:  $L_{U1} + \alpha(\text{CuInS}_2) \leftrightarrow \beta(\text{CuInS}_2) + \kappa(\text{Cu}_2\text{S})$  (1183 K),  $L_{U2} + \beta(\text{CuInS}_2) \leftrightarrow \kappa(\text{Cu}_2\text{S}) + \gamma(\text{CuInS}_2)$  (1143 K),  $L_{E2} \leftrightarrow \gamma(\text{CuInS}_2) + \eta(\text{CuI}) + \kappa(\text{Cu}_2\text{S})$  (943 K). In the subsystem  $\text{CuInS}_2 - \text{In}_2\text{S}_3 - \text{CuI}$  the following nonvariant processes undergo:  $L_{U4} + \alpha(\text{CuInS}_2) \leftrightarrow \beta(\text{CuInS}_2) + \mu(\text{CuIn}_5\text{S}_8)$  (1243 K),  $L_{U5} + \beta(\text{CuInS}_2) \leftrightarrow \gamma(\text{CuInS}_2) + \mu(\text{CuIn}_5\text{S}_8)$  (1203 K),  $L_{U3} + \delta(\text{In}_2\text{S}_3) \leftrightarrow \mu(\text{CuIn}_5\text{S}_8) + \varepsilon(\text{CuIn}_2\text{S}_3\text{I})$  (1148 K),  $L_{U6} + \mu(\text{CuIn}_5\text{S}_8) \leftrightarrow \gamma(\text{CuInS}_2) + \varepsilon(\text{CuIn}_2\text{S}_3\text{I})$  (1033 K). The nonvariant eutectic decomposition  $L_{E1} \leftrightarrow \eta(\text{CuI}) + \varepsilon(\text{CuIn}_2\text{S}_3\text{I}) + \gamma(\text{CuInS}_2)$  takes place at 898 K in  $E_1$  point.

According to the X-ray diffraction results, the isothermal section of the system  $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{In}_2\text{Se}_3 - \text{CuI}$  at 770 K has been constructed. In the system the quaternary compound  $\text{CuIn}_2\text{Se}_3\text{I}$  has been found and indexed in cubic syngony.

There are not large regions of solubility based on the binary and ternary compounds, except for  $\text{CuIn}_2\text{Se}_3\text{I}$  ( $\theta$ -solid solutions is equal 15 mol.% in  $\text{CuI} - \text{In}_2\text{Se}_3$  and 10 mol.% into the concentration triangle) and LTM- $\text{CuInSe}_2$  ( $\eta$ - solid solutions region is equal 6 mol.% in  $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{In}_2\text{Se}_3$  and 10 mol.% into the concentration triangle).

The liquidus surface projection consists of fields of primary crystallization of  $\alpha$ -solid solutions based on  $\text{Cu}_2\text{Se}$ ,  $\text{Cu}_3\text{InSe}_3$ ,  $\zeta$ -solid solutions based on HTM- $\text{CuInSe}_2$ ,  $\varepsilon$ -solid solutions based on LTM- $\text{CuInSe}_2$ ,  $\eta$ -solid solutions based on  $\text{CuI}$ ,  $\delta$ -solid solutions based on HTM- $\text{In}_2\text{Se}_3$ ,  $\theta$ -solid solutions based on the compound  $\text{CuIn}_2\text{Se}_3\text{I}$ , compounds  $\text{CuIn}_5\text{Se}_8$ ,  $\text{CuIn}_{11}\text{Se}_{17}$ . These fields are separated by 19 monovariant curves and 19 nonvariant points. Since the compounds  $\text{CuIn}_3\text{Se}_5$ ,  $\text{CuIn}_7\text{Se}_{11}$  are formed in solid phase, so there are no areas of their primary crystallization on the liquidus surface projection of the system.

The isothermal section of the  $\text{Ga}_2\text{S}_3 - \text{In}_2\text{S}_3 - \text{La}_2\text{S}_3$  quasi-ternary system has been constructed at 770 K. There is the region of homogeneity based on  $\text{GaInS}_3$ , from 42 till 52 mol.%  $\text{Ga}_2\text{S}_3$  in the side system and till 6 mol.%  $\text{La}_2\text{S}_3$  to the region of the concentration triangle. The formation of continuous solid solutions between  $\text{La}_3\text{Ga}_{1,67}\text{S}_7$  and  $\text{La}_3\text{In}_{1,67}\text{S}_7$  has been also fixed, Sp.Gr.  $P6_3$ , with linear change of the lattice parameters from  $a = 10,191 \text{ \AA}$ ,  $c = 6,274 \text{ \AA}$  for  $\text{La}_3\text{In}_{1,67}\text{S}_7$  to  $a = 10,175 \text{ \AA}$ ,  $c = 6,063 \text{ \AA}$  for  $\text{La}_3\text{Ga}_{1,67}\text{S}_7$ . Other binary and ternary compounds form insignificant regions of homogeneity, between which there are 14 two-phase regions bounding the corresponding three-phase regions.

For the first time, the existence of solid solutions  $\text{La}_{3-x}\text{Pr}(\text{Ho})_x\text{Ga}_{1,67}\text{S}_7$ ,  $\text{La}_{3-x}\text{Pr}_x\text{In}_{1,67}\text{S}_7$  has been established at 770 K according to the of X-ray analysis results. All samples have been indexed in hexagonal syngony, Sp.Gr.  $P6_3$ .

The isothermal section of  $\text{Ga}_2\text{S}_3 - \text{In}_2\text{S}_3 - \text{Er}_2\text{S}_3$  has been built at 770 K. The existence of the new compound  $\text{Ga}_{2,98}\text{In}_{2,66}\text{Er}_{4,37}\text{S}_{15}$  has been established for the first time. The diffraction pattern of the sample has been indexed in monoclinic syngony,  $a = 23,5181(17) \text{ \AA}$ ,  $b = 3,8064(3) \text{ \AA}$ ,  $c = 12,5592(9) \text{ \AA}$ ,  $\beta = 90,954(7)^\circ$ . For the first time, the structures of new quaternary compounds with

general formulae  $\text{Ga}_{2(2-x)}\text{In}_{2(1+x-y+z)}\text{Y}(\text{Er}, \text{Yb})_{2(2+y-z)}\text{S}_{15}$ ,  $\text{Ga}_{2(2-x)}\text{In}_{2(1+x-y+z)}\text{Tm}_{2(2+y)}\text{S}_{15}$  (where  $x$  is the total occupancy of the In1, In2 positions;  $y$  is the occupancy of REM1;  $z$  – In4 occupancy) have been established by single method. They crystallize in monoclinic syngony, Sp. Gr.  $C2/m$  in their own structural type. In addition, the new compound  $\text{Er}_{3,36}\text{In}_{4,64}\text{S}_{12}$  was found in the system for the first time, Sp.gr.  $P12/m1$ ,  $a = 10,987(2) \text{ \AA}$ ,  $b = 3,8664(7) \text{ \AA}$ ,  $c = 21,174(4) \text{ \AA}$ ,  $\beta = 96,66(2)^\circ$ . There are 16 two-phase equilibria in the system, which limit the corresponding three-phase regions. The solubility based on the starting components and ternary compounds does not exceed 2 mol.%.

According to the X-ray diffraction results, the isothermal section of the  $\text{Ga}_2\text{S}_3 - \text{La}_2\text{S}_3 - \text{AgBr}$  system has been constructed at 670 K. The existence of the new quaternary compound  $\text{AgGa}_2\text{S}_3\text{Br}$  has been established for the first time. It has been indexed in tetragonal syngony, sp.gr.  $I-4$ . The isothermal section of the quasiternary system  $\text{Ga}_2\text{S}_3 - \text{La}_2\text{S}_3 - \text{CuI}$  has been constructed at 770 K. For the first time in the system the existence of the new quaternary compound  $\text{CuGa}_2\text{S}_3\text{I}$  has been established. It has been indexed in tetragonal syngony. The existence of the two-phase equilibria  $\text{CuGa}_2\text{S}_3\text{I} - \text{LaGaS}_3$ ,  $\text{CuGa}_2\text{S}_3\text{I} - \text{La}_3\text{Ga}_{1,67}\text{S}_7$ ,  $\text{CuGa}_2\text{S}_3\text{I} - \text{La}_2\text{S}_3$  which divide the quasi-ternary system into the four subsystems, has also been established.

For the first time, the crystal structures of the new quaternary compounds have been studied by the powder method, they crystallize in tetragonal syngony, Sp.Gr.  $I-4$ , structural type  $\text{CuIn}_2\text{Te}_3\text{Cl}$ , with cell parameters:  $\text{CuGa}_2\text{S}_3\text{I}$  ( $a = 3,311(2) \text{ \AA}$ ,  $c = 10,4411(5) \text{ \AA}$ ),  $\text{CuGa}_2\text{Se}_3\text{I}$  ( $a = 5,5821(3) \text{ \AA}$ ,  $c = 10,981(2) \text{ \AA}$ ),  $\text{AgGa}_2\text{Se}_3\text{Cl}$  ( $a = 5,9789(3) \text{ \AA}$ ,  $c = 10,8592(7) \text{ \AA}$ ),  $\text{AgGa}_2\text{Se}_3\text{Br}$  ( $a = 5,9767(3) \text{ \AA}$ ,  $c = 10,8558(7) \text{ \AA}$ ).

The spectra of optical absorption of the glasses with the compositions: 66- $x$  mol.%  $\text{Ga}_2\text{S}_3 - 30$  mol.%  $\text{La}_2\text{S}_3 - 4$  mol.%  $\text{AgCl} - x$  mol.%  $\text{Ga}_2\text{S}_3$ ,  $x = 0; 1; 3$  mol.%; 67- $x$  mol.%  $\text{Ga}_2\text{S}_3 - 30$  mol.%  $\text{La}_2\text{S}_3 - 3$  mol.%  $\text{AgI} - x$  mol.%  $\text{Ga}_2\text{S}_3$ ,  $x = 0; 0,75; 1,5$  mol.% have been investigated at room temperature in the range of 4000-10500  $\text{\AA}$ . They show that the glasses are transparent in the visible range

and contain narrow absorption bands in Erbium doped samples. An increase in the erbium content leads to an increase in the absorption maxima from 8,8 cm<sup>-1</sup> to 12,2 cm<sup>-1</sup>. In addition, in the samples in which AgCl is added, the intensity of the absorption maxima is higher than for those containing AgI. This is due to the fact that in the samples containing the AgCl component bigger number of Er<sup>3+</sup> ions are in the excited states.

**Keywords:** chalcogenides, phase equilibria, isothermal sections, solid solutions, crystal structure, single crystals, glass formation, photoluminescent properties.

### List of publications

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

1. Ivashchenko I.A., Tyshchenko P.V., Halyan V.V., Kevshyn A.H., **Kozak V.S.**, Olekseyuk I.D. The phase equilibria in the La<sub>2</sub>S<sub>3</sub> – Ga<sub>2</sub>S<sub>3</sub> – In<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, Y(Ho,Pr)<sub>3</sub>Ga<sub>1,67</sub>S<sub>7</sub> – La<sub>3</sub>Ga<sub>1,67</sub>S<sub>7</sub>, La<sub>3</sub>In<sub>1,67</sub>S<sub>7</sub> – La<sub>3</sub>Ga<sub>1,67</sub>S<sub>7</sub>, Pr<sub>3</sub>In<sub>1,67</sub>S<sub>7</sub> – La<sub>3</sub>In<sub>1,67</sub>S<sub>7</sub> systems at 770 K and physical properties of the (Ga<sub>70</sub>La<sub>30</sub>)<sub>2</sub>S<sub>300</sub>, (Ga<sub>69,75</sub>La<sub>29,75</sub>Er<sub>0,5</sub>)<sub>2</sub>S<sub>300</sub> single crystals. *Uzhgorod Univ. Sci. Bull. Chemistry Series*. 2017. No 2. Vol. 38. P. 53 – 57.
2. **Kozak V.S.**, Tyshchenko P.V., Olekseyuk I.D., Ivashchenko I.A., Gulay L.D. Crystal structure of the compounds CuGa<sub>2</sub>S(Se)<sub>3</sub>I. *Odesa Univ. Sci. Bull. Chemistry Series*. 2019. No 4. Vol. 72. P. 63 – 69. [http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2019.4\(72\).185534](http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2019.4(72).185534).
3. Olekseyuk I.D., **Kozak V.S.**, Ivashchenko I.A., Pankevich V.Z. The phase equilibria in the Cu<sub>2</sub>Se – In<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> – CuI quasi-ternary system. *Uzhgorod Univ. Sci. Bull. Chemistry Series*. 2019. – No 2. Vol. 42. P. 26 – 34.
4. **Kozak V.S.**, Ivashchenko I.A., Olekseyuk I.D. The phase equilibria in the Cu<sub>2</sub>S – In<sub>2</sub>S<sub>3</sub> – CuI quasi-ternary system. *Odesa Univ. Sci. Bull. Chemistry*

*Series*. 2020. No 1. Vol. 73. P. 43 – 53. [http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2020.1\(73\).198313](http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2020.1(73).198313)

5. Ivashchenko I.A., **Kozak V.S.**, Olekseyuk I.D., Daszkiewicz M., Halyan V.V., Tyshchenko P.V., Shemet V.Ya., Gulay L.D. The phase equilibria in the  $\text{Er}_2\text{S}_3 - \text{In}_2\text{S}_3 - \text{Ga}_2\text{S}_3$  quasi-ternary system at 770 K and the properties of the intermediate compounds. *J. Solid State Chem.* 2020. № 228. P.121339 (1-7) <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2020.121339>

Scientific works that confirm the approbation of thesis materials:

6. **Kozak V.S.**, Patsyukevych I.V., Plis I.V., Ivashchenko I.A., Olekseyuk I.D. Isothermal section of the  $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{In}_2\text{Se}_3 - \text{CuI}$  quasi-ternary system at 770 K. *XII International scientific and practical conference of postgraduates and students «Young science of Volyn: priorities and prospects of research»* 15-16 May. Lutsk, 2018. P. 1040 – 1043.
7. Tishchenko P.V., **Kozak V.S.**, Ivashchenko I.A., Daszkiewicz M., Gulay L.D., Olekseyuk I.D. Crystal structure of  $\text{Er}_4\text{Ga}_4\text{In}_2\text{S}_{15}$  compound. *Proc. IX Int'l Sci. Conf. «Relaxation, non-linear and acousto-optical processes and materials»*. 1-5 June. Lutsk: Vezha-Druk, 2018. P. 99-101.
8. Gulay L.D., Daszkiewicz M., Tishchenko P.V., **Kozak V.S.**, Ivashchenko I.A., Olekseyuk I.D. Crystal structure of  $\text{Y}_4\text{Ga}_4\text{In}_2\text{S}_{15}$ . *The 60<sup>th</sup> Koneversatorium Krystalograficzne Polish Krystallographic Meeting: Collected Abstracts*, 27-29 June. Wroclaw (Poland), 2018. P. 305 (A88).
9. **Kozak V.S.**, Tishchenko P.V., Ivashchenko I.A., Olekseyuk I.D. Isothermal section of the  $\text{Cu}_2\text{S} - \text{In}_2\text{S}_3 - \text{CuI}$  quasi-ternary system at 770 K. *The V All-Ukrainian Scientific and Practical Conference of Young Scientists and Students «Solid State Physics and Chemistry: State, Achievements and Prospects»*. 25-26 October. Lutsk, 2018. P. 27 – 29.
10. **Kozak V.S.**, Ivashchenko I.A., Olekseyuk I.D. Phase diagram of the  $\text{In}_2\text{Se}_3 - \text{CuI}$  system. *III Allukrainian scientific conference «Current problems of chemistry: research and prospects»* 17 April. Zhytomyr, 2019. P. 200 – 201.

- 11.Kozak V.S.,** Ostapyuk O.O., Shabliy V.V., Ivashchenko I.A., Olekseyuk I.D. Phase diagram of the  $\text{CuInSe}_2 - \text{CuIn}_2\text{Se}_3\text{I}$  system. *The XIII International scientific and practical conference of postgraduates and students «Young science of Volyn: priorities and prospects of research»*. 14-15 May. Lutsk, 2019. P. 900 – 902.
- 12. Kozak V.S.,** Ivashchenko I.A., Olekseyuk I.D. The liquidus surface projection of the  $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{In}_2\text{Se}_3 - \text{CuI}$  quasi-ternary system. *The III International scientific conference «Actual problems of basic sciences»*: Collected Abstracts. 1-5 June. Lutsk: Vezha-Druk, 2019. P. 60-61.
- 13.Kozak V.S.,** Ivashchenko I.A., Olekseyuk I.D. Phase diagram of the  $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{CuI}$  system. *The XVII Scientific Conference «Lviv Chemical Readings – 2019»*: Proceedings. 2-5 June. Lviv: Lviv National University Publishing Center. Franko, 2019. Z15.
- 14. Kozak V.S.,** Tishchenko P.V., Olekseyuk I.D., Ivashchenko I.A., Gulay L.D. Crystal structure of  $\text{AgGa}_2\text{Se}_3\text{Cl}$ . *The XIV International Conference on Crystal Chemistry of Intermetallic Compounds*. 22-26 September. Lviv, 2019. P. 110.
- 15.Kozak V.S.,** Ivashchenko I.A., Olekseyuk I.D. Glass formation in  $\text{CuI} - \text{La}_{1,8}\text{Pr}_{0,2}\text{S}_3 - \text{Ga}_2\text{S}_3$  system. *The III International Scientific and Practical Conference of Young Scientists, Students and Graduate Students «Topical Problems in the Development of Natural Sciences and Humanities»*. 5 December. Lutsk, 2019. P.148 – 150.
- 16.Kozak V.S.,** Ivashchenko I.A., Olekseyuk I.D., Gulay L.D. Isothermal section of the  $\text{Ga}_2\text{S}_3 - \text{La}_2\text{S}_3 - \text{CuI}$  quasi-ternary system at 770 K. *The VI All-Ukrainian Scientific and Practical Conference of Young Scientists and Students «Solid State Physics and Chemistry: State, Achievements and Prospects»*: Collected Abstracts. 16-17 October. Lutsk: IBB Lutsk STU, 2020. P. 15 – 16.



## ЗМІСТ

УМОВНІ ПОЗНАЧЕННЯ ТА СКОРОЧЕННЯ	5
ВСТУП	6
РОЗДІЛ 1. ЛІТЕРАТУРНИЙ ОГЛЯД	12
1.1. Бінарні системи	12
1.1.1. Системи Cu – X (X – S, Se)	12
1.1.2. Системи Ga – X (X – S, Se)	14
1.1.3. Системи In – X (X – S, Se)	17
1.1.4. Системи PЗМ – S (PЗМ – Y, La, Pr, Ho, Er, Tm, Yb)	18
1.1.5. Сполуки A <sup>I</sup> Y (A <sup>I</sup> – Cu, Ag; Y – Cl, Br, I)	20
1.2. Квазібінарні системи	22
1.2.1. Системи Cu <sub>2</sub> X – In <sub>2</sub> X <sub>3</sub> (X – S, Se)	22
1.2.2. Системи Cu <sub>2</sub> X – CuI (X – S, Se)	24
1.2.3. Системи In <sub>2</sub> X <sub>3</sub> – A <sup>I</sup> Y (A <sup>I</sup> – Cu, Ag; Y – Cl, Br, I)	25
1.2.4. Система Ga <sub>2</sub> S <sub>3</sub> – In <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	25
1.2.5. Системи B <sup>III</sup> <sub>2</sub> S <sub>3</sub> – PЗМ <sub>2</sub> S <sub>3</sub> (B <sup>III</sup> – Ga, In; PЗМ – Y, La, Pr, Ho, Er, Tm, Yb)	25
1.2.6. Системи Ga <sub>2</sub> S <sub>3</sub> – PЗМ <sub>2</sub> S <sub>3</sub> (PЗМ – La, Pr) у метастабільному та стабільному станах	28
1.3. Висновки з літературного огляду	31
РОЗДІЛ 2. МЕТОДИКА ЕКСПЕРИМЕНТУ	33
2.1. Характеристика вихідних речовин та методика синтезу сплавів	33
2.2. Отримання стекол	35
2.3. Методи фізико-хімічного аналізу	37
2.3.1. Диференційно-термічний аналіз	37
2.3.2. Рентгенівські методи дослідження	38
2.3.3. Локальний рентгеноспектральний аналіз	40
2.4. Дослідження оптичних властивостей стекол	40
2.4.1. Дослідження спектрів поглинання зразків	40

РОЗДІЛ 3. РЕЗУЛЬТАТИ ЕКСПЕРИМЕНТУ	42
3.1. Фазові рівноваги в квазіпотрійній системі $\text{Cu}_2\text{S} - \text{In}_2\text{S}_3 - \text{CuI}$	42
3.1.1. Система $\text{In}_2\text{S}_3 - \text{CuI}$	42
3.1.2. Система $\text{CuInS}_2 - \text{CuI}$	44
3.1.3. Політермічний переріз $\text{CuInS}_2 - \text{CuIn}_2\text{S}_3\text{I}$	46
3.1.4. Політермічний переріз $\text{CuInS}_2 - \text{“Cu}_3\text{SI”}$	47
3.1.5. Політермічний переріз $\text{CuIn}_5\text{S}_8 - \text{CuIn}_2\text{S}_3\text{I}$	49
3.1.6. Ізотермічний переріз квазіпотрійної системи $\text{Cu}_2\text{S} - \text{In}_2\text{S}_3 - \text{CuI}$ при 770 К	50
3.1.7. Проекція поверхні ліквідусу квазіпотрійної системи $\text{Cu}_2\text{S} - \text{In}_2\text{S}_3 - \text{CuI}$	52
3.2. Фазові рівноваги у квазіпотрійній системі $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{In}_2\text{Se}_3 - \text{CuI}$	57
3.2.1. Система $\text{In}_2\text{Se}_3 - \text{CuI}$	57
3.2.2. Система $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{CuI}$	58
3.2.3. Система $\text{CuInSe}_2 - \text{CuI}$	61
3.2.4. Система $\text{CuInSe}_2 - \text{CuIn}_2\text{Se}_3\text{I}$	62
3.2.5. Політермічний переріз $\text{Cu}_3\text{InSe}_3 - \text{“Cu}_3\text{SeI”}$	63
3.2.6. Політермічний переріз $\text{“Cu}_3\text{SeI”} - \text{CuIn}_2\text{Se}_3\text{I}$	65
3.2.7. Політермічний переріз $\text{CuIn}_3\text{Se}_5 - \text{CuIn}_2\text{Se}_3\text{I}$	67
3.2.8. Політермічний переріз $\text{CuIn}_5\text{Se}_8 - \text{CuIn}_2\text{Se}_3\text{I}$	68
3.2.9. Політермічний переріз $\text{CuIn}_{11}\text{Se}_{17} - \text{CuIn}_2\text{Se}_3\text{I}$	70
3.2.10. Ізотермічний переріз квазіпотрійної системи $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{In}_2\text{Se}_3 - \text{CuI}$ при 770 К	71
3.2.11. Проекція поверхні ліквідусу квазіпотрійної системи $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{In}_2\text{Se}_3 - \text{CuI}$	73

РОЗДІЛ 4. ФАЗОВІ РІВНОВАГИ У КВАЗІПОТРІЙНИХ СИСТЕМАХ УТВОРЕНИХ СПОЛУКАМИ  $\text{Ga}(\text{In})_2\text{S}_3$ ,  $\text{PZM}_2\text{S}_3$ ,  $\text{A}^{\text{I}}\text{Y}$ , ДЕ  $\text{PZM} - \text{La, Pr, Ho, Er, Tm, Yb}$ ;  $\text{A}^{\text{I}} - \text{Cu, Ag}$ ;  $\text{Y} - \text{Cl, Br, I}$ , КРИСТАЛІЧНА СТРУКТУРА ПРОМІЖНИХ ФАЗ, ОБЛАСТІ

СКЛОУТВОРЕННЯ ТА ОПТИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ СТЕКОЛ	77
4.1. Фазові рівноваги у системах $\text{Ga}_2\text{S}_3 - \text{In}_2\text{S}_3 - \text{La}_2\text{S}_3$ , $\text{La}_3\text{Ga}_{1,67}\text{S}_7 - \text{Pr}(\text{Ho})_3\text{Ga}_{1,67}\text{S}_7$ , $\text{La}_3\text{In}_{1,67}\text{S}_7 - \text{Pr}_3\text{In}_{1,67}\text{S}_7$ при 770 К	77
4.2. Ізотемічний переріз квазіпотрійної системи $\text{Ga}_2\text{S}_3 - \text{In}_2\text{S}_3 - \text{Er}_2\text{S}_3$ при 770 К	80
4.3. Кристалічна структура $\text{Ga}_{2,78}\text{In}_{3,88}\text{Y}_{3,35}\text{S}_{15}$ , $\text{Ga}_{2,98}\text{In}_{2,66}\text{Er}_{4,37}\text{S}_{15}$ , $\text{Ga}_{3,37}\text{In}_{1,26}\text{Tm}_{5,37}\text{S}_{15}$ , $\text{Ga}_{3,46}\text{In}_{1,58}\text{Yb}_{4,96}\text{S}_{15}$ визначена методом монокристалу	82
4.4. Фазові рівноваги у системах $\text{Ga}_2\text{S}_3 - \text{La}_2\text{S}_3 - \text{A}^{\text{I}}\text{Y}$ ( $\text{A}^{\text{I}} - \text{Cu}$ , $\text{Ag}$ ; $\text{Y} - \text{Br}$ , $\text{I}$ )	102
4.4.1. Ізотермічний переріз системи $\text{Ga}_2\text{S}_3 - \text{La}_2\text{S}_3 - \text{CuI}$ при 770 К	102
4.4.2. Ізотермічний переріз системи $\text{Ga}_2\text{S}_3 - \text{La}_2\text{S}_3 - \text{AgBr}$ при 670 К	103
4.5. Кристалічна структура сполук $\text{A}^{\text{I}}\text{Ga}_2\text{X}_3\text{Y}$ ( $\text{A}^{\text{I}} - \text{Cu}$ , $\text{Ag}$ ; $\text{X} - \text{S}$ , $\text{Se}$ ; $\text{Y} - \text{Cl}$ , $\text{Br}$ , $\text{I}$ )	104
4.6. Склоутворення в системах $\text{Ga}_2\text{S}_3 - \text{La}_2\text{S}_3 - \text{A}^{\text{I}}\text{Y}$ ( $\text{A}^{\text{I}} - \text{Cu}$ , $\text{Ag}$ ; $\text{Y} - \text{Cl}$ , $\text{Br}$ , $\text{I}$ ) та властивості утворених стекол	113
4.6.1. Склоутворення в системі $\text{Ga}_2\text{S}_3 - \text{La}_{1,8}\text{Pr}_{0,2}\text{S}_3 - \text{CuI}$	113
4.6.2. Склоутворення в системах $\text{Ga}_2\text{S}_3 - \text{La}_2\text{S}_3 - \text{AgBr}$	115
4.6.3. Оптичні властивості стекол систем $\text{Ga}_2\text{S}_3 - \text{La}_2\text{S}_3 - \text{AgCl}(\text{I})$ з додаванням $\text{Er}_2\text{S}_3$	118
РОЗДІЛ 5. ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ	121
5.1. Особливості взаємодії компонентів у системах на основі сполук $\text{A}^{\text{I}}_2\text{X}$ , $\text{B}^{\text{III}}_2\text{X}_3$ , $\text{PZM}_2\text{X}_3$ , $\text{A}^{\text{I}}\text{Y}$ ( $\text{A}^{\text{I}} - \text{Cu}$ , $\text{Ag}$ ; $\text{B}^{\text{III}} - \text{Ga}$ , $\text{In}$ ; $\text{PZM} - \text{Y}$ , $\text{La}$ , $\text{Pr}$ , $\text{Ho}$ , $\text{Er}$ , $\text{Tm}$ , $\text{Yb}$ ; $\text{X} - \text{S}$ , $\text{Se}$ ; $\text{Y} - \text{Cl}$ , $\text{Br}$ , $\text{I}$ ) та споріднених	121
ВИСНОВКИ	136
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ	138
ДОДАТОК А	158
ДОДАТОК Б	162
ДОДАТОК В	164

## УМОВНІ ПОЗНАЧЕННЯ ТА СКОРОЧЕННЯ

ат.% – атомні відсотки;

ВТМ – високотемпературна модифікація;

ДТА – диференційно-термічний аналіз;

КЧ – координаційне число;

ККД – коефіцієнт корисної дії;

мол.% – мольні відсотки;

НРТР – неперервні ряди твердих розчинів;

НТМ – низькотемпературна модифікація;

пр. гр. – просторова група;

ПСТ – правильна система точок;

РСА – рентгеноструктурний аналіз;

РФА – рентгенофазовий аналіз;

$T_{пл.}$  – температура плавлення;

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

ШУЦ – швидкість утворення центрів;

ШРК – швидкість росту кристалів;

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

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

$E_g$  – енергія забороненої зони;

$K_G$  – константа Грубі;

$T_c$  – температура кристалізації;

$T_g$  – температура склування;

$T_m$  – температура плавлення;

$R_l, R_p$  – фактори розбіжності (метод порошку);

$V$  – об'єм елементарної комірки;

$x/a, y/b, z/c$  – параметри атомів;

$\rho$  – питомий опір

VEC – валентна електронна концентрація

## ВСТУП

**Актуальність теми.** Багатофазність композицій, які використовуються у напівпровідниковому приладобудуванні, вимагає дослідження фазових рівноваг у багатокомпонентних системах, тому для вивчення нами були обрані системи  $\text{Cu}_2\text{S}(\text{Se}) - \text{In}_2\text{S}(\text{Se})_3 - \text{CuI}$ , що належать до змішаного двоханіонного халькогенгалогенідного типу. Ці квазіпотрійні системи утворені бінарними галогенідами та халькогенідами, які уже мають широке практичне застосування, зокрема  $\text{A}^{\text{I}}\text{Y}^{\text{VII}}$ , де кількість катіонів дорівнює кількості аніонів ( $\text{A}^{\text{I}} - \text{Cu, Ag}$ ;  $\text{Y}^{\text{VII}} - \text{Cl, Br, I}$ ), катіононадлишковою  $\text{A}^{\text{I}}_2\text{X}^{\text{VI}}$ , де  $\text{A}^{\text{I}} - \text{Cu}$ ;  $\text{X}^{\text{VI}} - \text{S, Se}$ , і катіонодефектною  $\text{B}^{\text{III}}_2\text{X}^{\text{VI}}_3$  сполуками, де  $\text{B}^{\text{III}} - \text{Ga, In}$ ;  $\text{X}^{\text{VI}} - \text{S, Se}$ .

З літератури відомо, що для систем  $\text{Cu}_2\text{S}(\text{Se}) - \text{Ga}_2\text{S}(\text{Se})_3 - \text{In}_2\text{S}(\text{Se})_3$  та  $\text{Ga}_2\text{S}_3 - \text{P3M1}_2\text{S}_3 - \text{P3M2}_2\text{S}_3$ , де  $\text{P3M1, P3M2} - \text{La, Pr, Tb, Ho, Er, Y}$  утворюються значні області твердих розчинів, що викликало інтерес до дослідження систем  $\text{Ga}_2\text{S}_3 - \text{In}_2\text{S}_3 - \text{La}_2\text{S}_3$ ,  $\text{La}_3\text{Ga}_{1,67}\text{S}_7 - \text{Pr}(\text{Ho})_3\text{Ga}_{1,67}\text{S}_7$ ,  $\text{La}_3\text{In}_{1,67}\text{S}_7 - \text{Pr}_3\text{In}_{1,67}\text{S}_7$ . Це є актуальним через подальшу можливість зміни фізичних властивостей зразків в межах утворених твердих розчинів.

Стекла системи  $\text{La}_2\text{S}_3 - \text{Ga}_2\text{S}_3$  застосовують для модуляції лазерного випромінювання, а введення Ербію призводить до виникнення інтенсивних смуг фотолюмінесценції, пов'язаних із внутріцентричними переходами в його 4f-оболонці. При додаванні галогенідів купруму (I) та аргентуму збільшується прозорість стекол у видимому і близькому ІЧ-діапазоні. Отже, оптимальний підбір компонентного складу халькогенідних та халькогенгалогенідних напівпровідників відкриває перспективу використання цих матеріалів у ролі фотоперетворювачів, приймачів видимої та ІЧ-області спектра.

**Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами.** Робота виконана в рамках наукового напрямку кафедри хімії та технологій Волинського національного університету імені Лесі Українки

у відповідності до наукових програм Міністерства освіти і науки України. Робота виконувалась в рамках держбюджетних тем: «Нові складні халькогеніди та галогеніди для нелінійної оптики, термо- та оптоелектроніки: синтез, структура і властивості» (№ ДР 0117U002303), «Вплив  $\gamma$ -опромінення і оптичного поля на фотолюмінесцентні та фотоелектричні властивості халькогенідних напівпровідників легованих рідкісноземельними металами» (№ ДР 0116U004569). В межах вказаних тем здобувач проводила експериментальні дослідження та брала участь в обговоренні результатів дослідження фізичних властивостей стекол систем  $\text{Ga}_2\text{S}_3 - \text{La}_2\text{S}_3 - \text{AgCl(I)}$  з додаванням  $\text{Er}_2\text{S}_3$ .

**Мета та завдання дослідження.** Виявлення нових фаз, встановлення твердих розчинів та їх протяжності, визначення областей склоутворення та фізичних властивостей стекол у квазіпотрійних системах  $\text{Cu}_2\text{S(Se)} - \text{In}_2\text{S(Se)}_3 - \text{CuI}$ ,  $\text{Ga}_2\text{S}_3 - \text{In}_2\text{S}_3 - \text{La(Er)}_2\text{S}_3$ ,  $\text{Ga}_2\text{S}_3 - \text{La}_2\text{S}_3 - \text{CuI}$ ,  $\text{Ga}_2\text{S}_3 - \text{La}_2\text{S}_3 - \text{AgBr}$ . Для досягнення поставленої мети виконувалися наступні **завдання**:

- 1) прямим однотемпературним методом синтезу отримати сплави для дослідження вищевказаних систем;
- 2) визначити фазовий склад отриманих зразків методом рентгенофазового аналізу (РФА); побудувати ізотермічні перерізи систем  $\text{Cu}_2\text{S(Se)} - \text{In}_2\text{S(Se)}_3 - \text{CuI}$  (770 K),  $\text{Ga}_2\text{S}_3 - \text{In}_2\text{S}_3 - \text{La(Er)}_2\text{S}_3$  (770 K),  $\text{Ga}_2\text{S}_3 - \text{La}_2\text{S}_3 - \text{CuI}$  (770 K),  $\text{Ga}_2\text{S}_3 - \text{La}_2\text{S}_3 - \text{AgBr}$  (670 K); встановити наявність твердих розчинів у системах  $\text{La}_3\text{Ga}_{1,67}\text{S}_7 - \text{Pr(Ho)}_3\text{Ga}_{1,67}\text{S}_7$ ,  $\text{La}_3\text{In}_{1,67}\text{S}_7 - \text{Pr}_3\text{In}_{1,67}\text{S}_7$ ;
- 3) побудувати діаграми стану, політермічні перерізи, проекції поверхонь ліквідусу квазіпотрійних систем  $\text{Cu}_2\text{S(Se)} - \text{In}_2\text{S(Se)}_3 - \text{CuI}$ ;
- 4) методами порошку та монокристалу (РСА) дослідити кристалічні структури проміжних фаз;

5) методом РФА визначити області склоутворення в системах  $\text{Ga}_2\text{S}_3 - \text{La}_2\text{S}_3 - \text{AgBr}$ ,  $\text{Ga}_2\text{S}_3 - \text{La}_{1,8}\text{Pr}_{0,2}\text{S}_3 - \text{CuI}$ , дослідити термічні властивості цих стекол, а також дослідити спектри оптичного поглинання стекол систем  $\text{Ga}_2\text{S}_3 - \text{La}_2\text{S}_3 - \text{AgCl(I)}$  з додаванням  $\text{Er}_2\text{S}_3$ .

**Об'єкт дослідження:** фізико-хімічна взаємодія у квазіпотрійних системах  $\text{Cu}_2\text{S(Se)} - \text{In}_2\text{S(Se)}_3 - \text{CuI}$ ,  $\text{Ga}_2\text{S}_3 - \text{In}_2\text{S}_3 - \text{La(Er)}_2\text{S}_3$ ,  $\text{Ga}_2\text{S}_3 - \text{La}_2\text{S}_3 - \text{CuI}$ ,  $\text{Ga}_2\text{S}_3 - \text{La}_2\text{S}_3 - \text{AgBr}$ , склоутворення в системах  $\text{Ga}_2\text{S}_3 - \text{La}_2\text{S}_3 - \text{AgBr}$ ,  $\text{Ga}_2\text{S}_3 - \text{La}_{1,8}\text{Pr}_{0,2}\text{S}_3 - \text{CuI}$ , стекла систем  $\text{Ga}_2\text{S}_3 - \text{La}_2\text{S}_3 - \text{AgCl(Br,I)}$  з додаванням  $\text{Er}_2\text{S}_3$ .

**Предмет дослідження:** ізотермічні перерізи квазіпотрійних систем  $\text{Cu}_2\text{S(Se)} - \text{In}_2\text{S(Se)}_3 - \text{CuI}$ ,  $\text{Ga}_2\text{S}_3 - \text{La}_2\text{S}_3 - \text{CuI}$ ,  $\text{Ga}_2\text{S}_3 - \text{La}_2\text{S}_3 - \text{AgBr}$ ,  $\text{Ga}_2\text{S}_3 - \text{In}_2\text{S}_3 - \text{La(Er)}_2\text{S}_3$ , діаграми стану, політермічні перерізи, проекції поверхонь ліквідусу квазіпотрійних систем  $\text{Cu}_2\text{S(Se)} - \text{In}_2\text{S(Se)}_3 - \text{CuI}$ , кристалічні структури тетрарних фаз, області склоутворення в системах  $\text{Ga}_2\text{S}_3 - \text{La}_2\text{S}_3 - \text{AgBr}$ ,  $\text{Ga}_2\text{S}_3 - \text{La}_{1,8}\text{Pr}_{0,2}\text{S}_3 - \text{CuI}$ , термічні властивості стекол  $\text{Ga}_2\text{S}_3 - \text{La}_2\text{S}_3 - \text{AgCl(Br, I)}$ ,  $\text{Ga}_2\text{S}_3 - \text{La}_{1,8}\text{Pr}_{0,2}\text{S}_3 - \text{CuI}$  та спектри поглинання стекол систем  $\text{Ga}_2\text{S}_3 - \text{La}_2\text{S}_3 - \text{AgCl(I)}$  з додаванням  $\text{Er}_2\text{S}_3$ .

**Методи дослідження:** прямий однотемпературний метод синтезу; диференційно-термічний аналіз для дослідження фазових рівноваг та термічних параметрів стекол; рентгенофазовий аналіз для встановлення фазового складу зразків досліджуваних систем та областей склоутворення; рентгеноструктурний аналіз (метод порошку та монокристалу) для встановлення структур проміжних фаз; локальний рентгеноспектральний аналіз для встановлення хімічного складу монокристалів тетрарних фаз; дослідження спектрів оптичного поглинання.

**Наукова новизна одержаних результатів.** Вперше досліджені фазові рівноваги у квазіпотрійних системах  $\text{Cu}_2\text{S(Se)} - \text{In}_2\text{S(Se)}_3 - \text{CuI}$ ,  $\text{Ga}_2\text{S}_3 - \text{In}_2\text{S}_3 - \text{La(Er)}_2\text{S}_3$ ,  $\text{Ga}_2\text{S}_3 - \text{La}_2\text{S}_3 - \text{CuI}$ ,  $\text{Ga}_2\text{S}_3 - \text{La}_2\text{S}_3 - \text{AgBr}$ . Побудовано 6 ізотермічних перерізів систем  $\text{Cu}_2\text{S(Se)} - \text{In}_2\text{S(Se)}_3 - \text{CuI}$ ,  $\text{Ga}_2\text{S}_3 - \text{In}_2\text{S}_3 - \text{La(Er)}_2\text{S}_3$ ,  $\text{Ga}_2\text{S}_3 - \text{La}_2\text{S}_3 - \text{CuI}$  при 770 К,  $\text{Ga}_2\text{S}_3 - \text{La}_2\text{S}_3 - \text{AgBr}$  при 670 К, 6

діаграм стану, 8 політермічних перерізів, 2 проекції поверхонь ліквідусу систем  $\text{Cu}_2\text{S}(\text{Se}) - \text{In}_2\text{S}(\text{Se})_3 - \text{CuI}$  на концентраційний трикутник. Встановлено існування 6 тетрарних сполук типу  $\text{A}^{\text{I}}\text{B}^{\text{III}}_2\text{X}^{\text{VI}}_3\text{Y}^{\text{VII}}$ . Для двох з них,  $\text{CuIn}_2\text{S}(\text{Se})_3\text{I}$ , вперше визначені характер утворення, області первинної кристалізації на проекції поверхні ліквідусу. Методом порошку вперше досліджено кристалічну структуру інших чотирьох сполук  $\text{CuGa}_2\text{S}_3\text{I}$ ,  $\text{CuGa}_2\text{Se}_3\text{I}$ ,  $\text{AgGa}_2\text{Se}_3\text{Cl}$ ,  $\text{AgGa}_2\text{Se}_3\text{Br}$ . Методом монокристалу вперше досліджено кристалічну структуру тетрарних фаз складів  $\text{Ga}_{2,78}\text{In}_{3,88}\text{Y}_{3,35}\text{S}_{15}$ ,  $\text{Ga}_{2,98}\text{In}_{2,66}\text{Er}_{4,37}\text{S}_{15}$ ,  $\text{Ga}_{3,37}\text{In}_{1,26}\text{Tm}_{5,37}\text{S}_{15}$ ,  $\text{Ga}_{3,46}\text{In}_{1,58}\text{Yb}_{4,96}\text{S}_{15}$ . Вперше визначена область склування, отримані стекла систем  $\text{Ga}_2\text{S}_3 - \text{La}_2\text{S}_3 - \text{AgBr}$ ,  $\text{Ga}_2\text{S}_3 - \text{La}_{1,8}\text{Pr}_{0,2}\text{S}_3 - \text{CuI}$  та досліджені їх термічні характеристики. Вперше досліджені спектри оптичного поглинання стекол систем  $\text{Ga}_2\text{S}_3 - \text{La}_2\text{S}_3 - \text{AgCl(I)}$  з додаванням  $\text{Er}_2\text{S}_3$ .

**Практичне значення одержаних результатів.** Отримані результати по ізотермічних перерізах квазіпотрійних систем, політермічних перерізах, проекціях поверхонь ліквідусу квазіпотрійних систем доповнять довідникову базу для проведення досліджень в області хімії, допоможуть обрати технологію отримання монокристалів тетрарних фаз, твердих розчинів на основі тернарних сполук. Дані по кристалічних структурах сполук будуть використані для поповнення баз даних, при проведенні кристалохімічних досліджень споріднених систем та в області напівпровідникового матеріалознавства. Ця інформація поглибить знання з хімії, щодо можливої комбінації елементів при утворенні нових складних фаз, зв'язку складу, структури та фізичних властивостей. Порівняння впливу різних атомів галогенів на термічні параметри стекол та їх фізичні параметри дозволить оптимально підібрати компонентний склад з додаванням  $\text{Er}^{3+}$  та відкриє перспективу використання цих матеріалів в ролі детекторів, оптичних аналізаторів, фотоперетворювачів, приймачів видимої та ІЧ-області спектра.



**Особистий внесок здобувача.** Збір та обробка літературних даних, написання літературного огляду, синтез полікристалічних сплавів, отримання стекол, ДТА та РФА зразків, побудова діаграм стану, політермічних перерізів, проекцій поверхонь ліквідусу, ізотермічних перерізів, РСА зразків, обробка результатів, підготовка публікацій до друку була здійснено дисертантом самостійно у відповідності до вказівок наукового керівника к.х.н., доц. Іващенко І.А. та консультаційною підтримкою д.х.н., проф. Олексеюка І.Д., д.х.н., проф. Гулая Л.Д. Здобувачка, також, брала участь у підготовці зразків для дослідження фізичних властивостей стекол систем  $Ga_2S_3 - La_2S_3 - AgCl(I)$  з додаванням  $Er_2S_3$ . Дослідження оптичних властивостей цих стекол було проведене разом із доцентом кафедри експериментальної фізики та інформаційно-вимірювальних технологій Волинського національного університету імені Лесі Українки, к.фіз.-мат.н. Галяном В.В.

**Апробація результатів дисертації.** Результати наукових досліджень за темою дисертаційної роботи пройшли апробацію на наукових конференціях різного рівня: XII Міжнародній науково-практичній конференції студентів та аспірантів «Молода наука Волині: пріоритети та перспективи досліджень» (Луцьк, 2018), IX Міжнародній науковій конференції «Релаксаційно, нелінійно, акустооптичні процеси і матеріали» (Луцьк, 2018), The 60<sup>th</sup> Konevatorium Krystalograficzne Polish Krystallographic Meeting, (Wroclaw (Poland), 2018), V Всеукраїнській науково-практичній конференції молодих вчених та студентів «Фізика і хімія твердого тіла: стан, досягнення і перспективи» (Луцьк, 2018), III Всеукраїнській науковій конференції «Актуальні задачі хімії: дослідження та перспективи» (Житомир, 2019), XIII Міжнародній науково-практичній конференції студентів та аспірантів «Молода наука Волині: пріоритети та перспективи досліджень» (Луцьк, 2019), III Міжнародній науковій конференції «Актуальні проблеми фундаментальних наук» (Луцьк, 2019), XVII науковій конференції «Львівські хімічні читання – 2019» (Львів,

2019), XIV International Conference on Crystal Chemistry of Intermetallic Compounds (Lviv, 2019), III Міжнародній науково-практичній конференції молодих учених, студентів та аспірантів «Актуальні проблеми розвитку природничих та гуманітарних наук» (Луцьк, 2019), VI всеукраїнській науково-практичній конференції молодих вчених та студентів «Фізика і хімія твердого тіла. Стан, досягнення і перспективи» (Луцьк, 2020).

**Публікації.** За матеріалами дисертації опубліковано 16 робіт – 4 статті в національних, 1 стаття в закордонному фаховому журналі, 11 тез доповідей на наукових конференціях.

**Структура й обсяг дисертації.** Дисертація складається із анотації, вступу, п'яти розділів, висновків, списку використаних джерел (215 найменувань) та додатків. Загальний обсяг дисертаційної роботи викладений на 167 сторінках, з яких основний текст складає 131 сторінки, містить 47 таблиць і 71 рисунок.

## РОЗДІЛ 1. ЛІТЕРАТУРНИЙ ОГЛЯД

### 1.1. Бінарні системи

#### 1.1.1. Системи Cu – X (X – S, Se)

Система Cu – S розглядалась в роботах [1-5]. В даній системі існує ряд проміжних фаз, які є стійкими при різних температурах, а їх склад описується формулами  $\text{Cu}_x\text{S}$  ( $x=1,7 - 2,0$ ) та сполука CuS. На рис. 1.1. подана діаграма стану системи Cu – S[1-5]. Система Cu – S характеризується наявністю двох областей незмішуваності, що проходять за монотектичними реакціями:  $L_2 \leftrightarrow L_1 + \kappa\text{-Cu}_2\text{S}$  (1378 K),  $L_3 \leftrightarrow L_4 + \kappa\text{-Cu}_2\text{S}$  (1086 K). У системі також проходить евтектична реакція  $L \leftrightarrow \text{Cu} + \kappa\text{-Cu}_2\text{S}$  (1340 K). Сполука  $\text{Cu}_2\text{S}$  має конгруентний характер плавлення за температури 1398 K. Вона може існувати в трьох поліморфних модифікаціях:  $\kappa\text{-Cu}_2\text{S}$  (існує до 376,5 K),  $\lambda\text{-Cu}_2\text{S}$  (існує в межах температур 376,5 – 708 K),  $\mu\text{-Cu}_2\text{S}$  (існує при 708 K та при вищій температурі). Всі кристалічні структури поліморфних модифікацій  $\text{Cu}_2\text{S}$  наведені в таблиці 1.1. Сполука CuS є стійкою лише до температури 780 K, при вищих температурах не стійка:  $\text{CuS} \leftrightarrow \kappa\text{-Cu}_2\text{S} + \gamma\text{-S}$ .

В роботах [1, 6-8] досліджені фазові рівноваги системи Cu–Se, також побудована її діаграма стану [1] ( рис. 1.2 ). У ній проходить два нонваріантних процеси. Монотектичний процес  $L_2 \leftrightarrow L_1 + \alpha\text{-Cu}_2\text{Se}$  відбувається при 1380 K. Нонваріантний евтектичний процес  $L_1 \leftrightarrow \text{Cu} + \alpha\text{-Cu}_2\text{Se}$  відбувається при 1336 K. Система характеризується наявністю таких сполук:  $\text{Cu}_2\text{Se}$ ,  $\text{CuSe}$ ,  $\text{CuSe}_2$ ,  $\text{Cu}_3\text{Se}_2$ . Сполука CuSe утворюється інконгруентно при температурі 655 K за реакцією  $L + \alpha\text{-Cu}_2\text{Se} \leftrightarrow \text{I-CuSe}$ . Сполука  $\text{Cu}_2\text{Se}$  характеризується утворенням області гомогенності, що описується загальною формулою  $\text{Cu}_{2-x}\text{Se}$  та плавиться конгруентно за температури 1421 K.  $\beta$ -модифікація  $\text{Cu}_2\text{Se}$  стійка лише до 404 K,  $\alpha$ -модифікація стійка при температурах вищих за 404 K. Всі кристалічні структури поліморфних модифікацій сполуки  $\text{Cu}_2\text{Se}$  наведено в таблиці 1.1. Сполука  $\text{CuSe}_2$  плавиться інконгруентно при температурі 615 K за

реакцією  $L + \text{t-CuSe} \leftrightarrow \text{CuSe}_2$ . Сполука  $\text{Cu}_3\text{Se}_2$  утворюється при температурі 408 К за твердофазною реакцією  $\alpha\text{-Cu}_2\text{Se} + \text{t-CuSe} \leftrightarrow \text{Cu}_3\text{Se}_2$ , кристалізується вона в ромбічній сингонії.

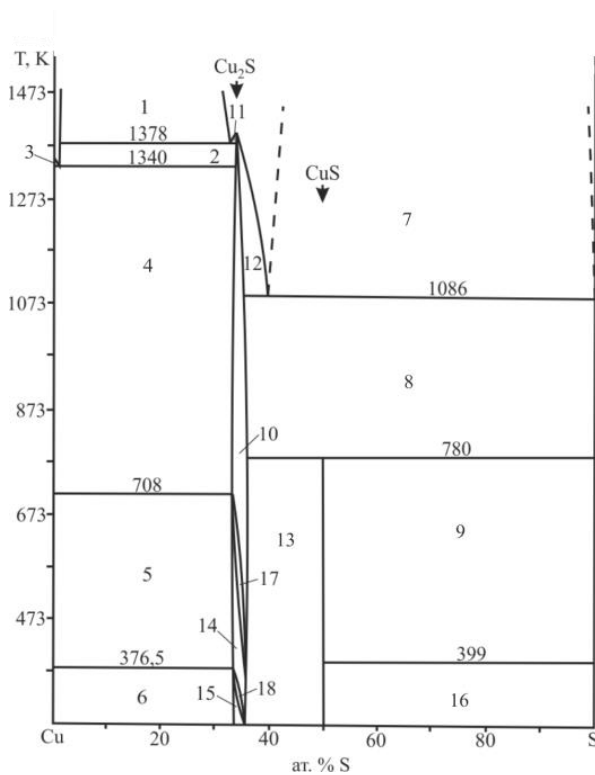


Рис. 1.1. Діаграма стану Cu – S  
[1-5]: 1 –  $L_1 + L_2$ , 2 –  $L_1 + \kappa\text{-Cu}_2\text{S}$ , 3 –  $L + \text{Cu}$ , 4 –  $\text{Cu} + \kappa\text{-Cu}_2\text{S}$ , 5 –  $\text{Cu} + \lambda\text{-Cu}_2\text{S}$ , 6 –  $\text{Cu} + \kappa\text{-Cu}_2\text{S}$ , 7 –  $L_3 + L_4$ , 8 –  $\kappa\text{-Cu}_2\text{S} + \gamma\text{-S}$ , 9 –  $\text{CuS} + \gamma\text{-S}$ , 10 –  $\kappa\text{-Cu}_2\text{S}$ , 11 –  $L_2 + \kappa\text{-Cu}_2\text{S}$ , 12 –  $L_3 + \kappa\text{-Cu}_2\text{S}$ , 13 –  $\kappa\text{-Cu}_2\text{S} + \text{CuS}$ , 14 –  $\lambda\text{-Cu}_2\text{S}$ , 15 –  $\kappa\text{-Cu}_2\text{S}$ , 16 –  $\text{CuS} + \beta\text{-S}$ , 17 –  $\kappa\text{-Cu}_2\text{S} + \lambda\text{-Cu}_2\text{S}$ , 18 –  $\lambda\text{-Cu}_2\text{S} + \kappa\text{-Cu}_2\text{S}$ .

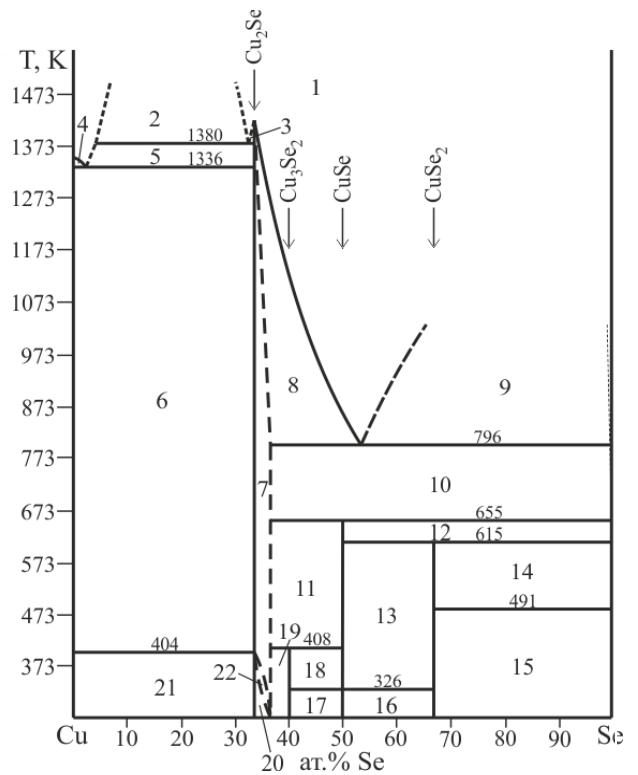


Рис. 1.2. Діаграма стану Cu – Se  
[1]: 1 –  $L$ , 2 –  $L_1 + L_2$ , 3 –  $L_2 + \alpha\text{-Cu}_2\text{Se}$ , 4 –  $L + \text{Cu}$ , 5 –  $L + \alpha\text{-Cu}_2\text{Se}$ , 6 –  $\text{Cu} + \alpha\text{-Cu}_2\text{Se}$ , 7 –  $\alpha\text{-Cu}_2\text{Se}$ , 8 –  $L_3 + \alpha\text{-Cu}_2\text{Se}$ , 9 –  $L_3 + L_4$ , 10 –  $L + \alpha\text{-Cu}_2\text{Se}$ , 11 –  $\alpha\text{-Cu}_2\text{Se} + \text{t-CuSe}$ , 12 –  $\text{t-CuSe} + \beta\text{-Se}$ , 13 –  $\text{t-CuSe} + \text{CuSe}_2$ , 14 –  $\text{CuSe}_2 + \beta\text{-Se}$ , 15 –  $\text{CuSe}_2 + \alpha\text{-Se}$ , 16 –  $\kappa\text{-CuSe} + \text{CuSe}_2$ , 17 –  $\kappa\text{-CuSe} + \text{Cu}_3\text{Se}_2$ , 18 –  $\text{t-CuSe} + \text{Cu}_3\text{Se}_2$ , 19 –  $\alpha\text{-Cu}_2\text{Se} + \text{Cu}_3\text{Se}_2$ , 20 –  $\beta\text{-Cu}_2\text{Se}$ , 21 –  $\text{Cu} + \beta\text{-Cu}_2\text{Se}$ , 22 –  $\alpha\text{-Cu}_2\text{Se} + \beta\text{-Cu}_2\text{Se}$ .

Таблиця 1.1

Кристалічна структура, температури плавлення та поліморфних  
перетворень сполук  $\text{Cu}_2\text{S}$ ,  $\text{Cu}_2\text{Se}$

Поліморфна модифікація	Пр. гр.	Параметри елементарної комірки, Å	$T_{\text{п.п.}}$ , $T^*_{\text{пл.}}$ , К
$\kappa\text{-Cu}_2\text{S}$ (НТМ)	$P2_1/c$	$a = 15,246(4)$ , $b = 11,884(2)$ , $c = 13,494(3)$ , $\beta = 116,35(1)^\circ$ [9]	376,5 [9]
$\lambda\text{-Cu}_2\text{S}$ (1-BTM)	$P6_3/mmc$	$a = 4,005(4)$ , $c = 6,806$ [9]	708 [9]
$\chi\text{-Cu}_2\text{S}$ (2-BTM)	$Fm-3m$	$a = 5,45$ [9]	1398* [9]
$\text{Cu}_2\text{S}$	$P4_32_12$	$a = 3,9962$ , $c = 11,287$ [10]	
$\beta\text{-Cu}_2\text{Se}$ (НТМ)	$C2/c$	$a = 7,1379(4)$ , $b = 12,3823(7)$ , $c = 27,3904(9)$ , $\beta = 94,308^\circ$ [11]	404 [1]
$\alpha\text{-Cu}_2\text{Se}$ (BTM)	$F23$	$a = 5,840(6)$ [12]	1421* [1]
	$F-43m$	$a = 5,84$ [13]	
	$Fm-3m$	$a = 5,859(1)$ [14]	

### 1.1.2. Системи Ga – X (X – S, Se)

Система Ga–S досліджувалась авторами [15-20]. Вона побудована лише в інтервалі 0-60 ат.% S (рис. 1.3) [18]. Система характеризується наявністю сполук  $\text{Ga}_2\text{S}$ ,  $\text{GaS}$ ,  $\text{Ga}_4\text{S}_5$ ,  $\text{Ga}_2\text{S}_3$  та області незмішуваності у рідкому стані в діапазоні концентрацій від 3 до 17 ат.% S. Сполука  $\text{Ga}_2\text{S}_3$  утворюється конгруентно за температури 1396 К та має три поліморфні перетворення. Галій (III) сульфід є дефектним напівпровідником  $p$ -типу із шириною забороненої зони  $E_g = 3,4$  еВ [21],  $\rho = 5 \cdot 10^{10}$  Ом·см<sup>-1</sup> [22]. Сполука  $\text{Ga}_4\text{S}_5$  існує у двох поліморфних модифікаціях, перехід із однієї



Таблиця 1.2

Кристалічна структура, температури плавлення та поліморфних перетворень сполук  $\text{Ga}_2\text{S}_3$ ,  $\text{Ga}_2\text{Se}_3$ 

Поліморфна модифікація	Пр. гр.	Параметри елементарної комірки, Å	$T_{\text{п.п.}}$ , $T_{\text{пл.}}^*$ , К
$\alpha\text{-Ga}_2\text{S}_3$ (НТМ)	$F\text{-}43m$	$a = 5,17$ [33]	803 [17], 823 [18]
$\theta\text{-Ga}_2\text{S}_3$ (1-BTM)	$Cc$	$a = 11,107(2)$ , $b = 6,395(1)$ , $c = 7,021(1)$ , $\beta = 121,17(3)^\circ$ [34]; $a = 11,094(2)$ , $b = 9,578(2)$ , $c = 6,385(1)$ , $\beta = 141,15(1)^\circ$ [35]; $a = 11,140$ , $b = 6,400$ , $c = 7,040$ , $\beta = 121^\circ$ [36]; $a = 11,094$ , $b = 6,395$ , $c = 7,022$ , $\beta = 121,17^\circ$ [37]; $a = 11,14$ , $b = 6,411$ , $c = 7,038$ , $\beta = 121,22^\circ$ [38]; $a = 11,04$ , $b = 6,42$ , $c = 7,02$ , $\beta = 121,2^\circ$ [39]	1293 [17, 18]
$\iota\text{-Ga}_2\text{S}_3$ (2-BTM)	$P6_3mc$	$a = 3,682(1)$ , $c = 6,031(1)$ [33]; $a = 3,68$ , $c = 6,02$ [40]; $a = 3,689$ , $c = 6,021$ [41]; $a = 3,678(5)$ , $c = 6,016(6)$ [42];	1393* [17], 1396* [18]
	$P6_5$	$a = 6,370$ , $c = 18,05$ [43]	
$\rho\text{-Ga}_2\text{Se}_3$ (BTM)	$F\text{-}43m$	$a = 5,429(5)$ [42]; $a = 5,463$ [44]; $a = 5,422$ [45]	1278* [23], 1282* [25, 26], 1293* [30]
$\pi\text{-Ga}_2\text{Se}_3$ (НТМ)	$Cc$	$a = 6,6608(3)$ , $b = 11,6516(4)$ , $c = 6,6491(3)$ , $\beta = 108,840(5)^\circ$ [46]; $a = 6,66(1)$ , $b = 11,65(1)$ , $c = 6,66(1)$ , $\beta = 108,12(1)^\circ$ [47]	1073 [25, 26]

### 1.1.3. Системи In – X (X – S, Se)

Фізико-хімічну взаємодію компонентів бінарної системи In – S досліджували декілька авторів [48-54]. Проте система In – S побудована лише в концентраційному інтервалі від 0 до 60 ат. % S за результатами авторів [54] (рис. 1.5).

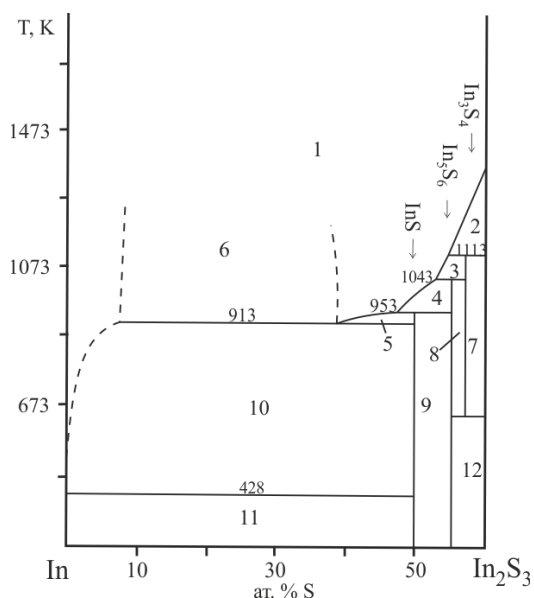


Рис. 1.5. Діаграма стану In – S в інтервалі In – In<sub>2</sub>S<sub>3</sub> [54]: 1 – L, 2 – L + In<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, 3 – L + In<sub>3</sub>S<sub>4</sub>, 4 – L + In<sub>5</sub>S<sub>6</sub>, 5 – L + InS, 6 – L<sub>1</sub> + L<sub>2</sub>, 7 – In<sub>2</sub>S<sub>3</sub> + In<sub>3</sub>S<sub>4</sub>, 8 – In<sub>3</sub>S<sub>4</sub> + In<sub>5</sub>S<sub>6</sub>, 9 – In<sub>5</sub>S<sub>6</sub> + InS, 10 – L + InS, 11 – InS + In, 12 – In<sub>2</sub>S<sub>3</sub> + In<sub>5</sub>S<sub>6</sub>.

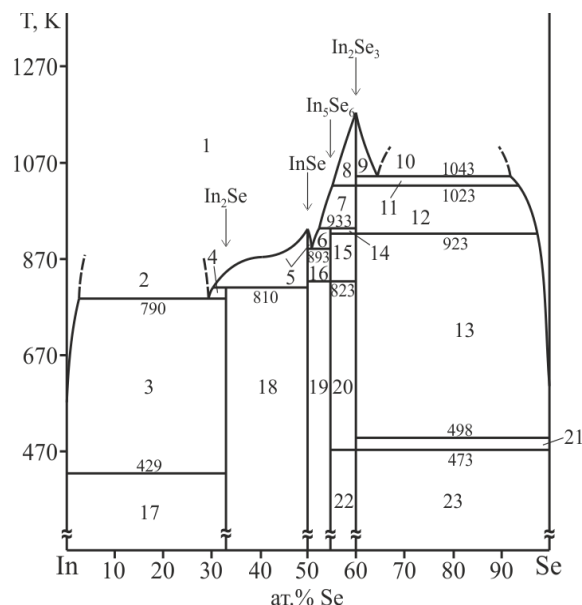


Рис. 1.6. Діаграма стану системи In–Se [58]: 1 – L, 2 – L<sub>1</sub> + L<sub>2</sub>, 3,4 – L + In<sub>2</sub>Se, 5 – L + InSe, 6 – L +  $\theta$ -In<sub>5</sub>Se<sub>6</sub>, 7,12 – L +  $\gamma$ -In<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>, 8,9 – L +  $\delta$ -In<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>, 10 – L<sub>3</sub> + L<sub>4</sub>, 11 – L +  $\delta$ -In<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>, 13 – L +  $\beta$ -In<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>, 14 –  $\gamma$ -In<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> +  $\theta$ -In<sub>5</sub>Se<sub>6</sub>, 15 –  $\beta$ -In<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> +  $\iota$ -In<sub>5</sub>Se<sub>6</sub>, 16 –  $\iota$ -In<sub>5</sub>Se<sub>6</sub> + InSe, 17 – In<sub>2</sub>Se + In, 18 – InSe + In<sub>2</sub>Se, 19 – InSe +  $\mu$ -In<sub>5</sub>Se<sub>6</sub>, 20 –  $\beta$  - In<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> +  $\mu$ -In<sub>5</sub>Se<sub>6</sub>, 21 – Se +  $\beta$ -In<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>, 22 –  $\nu$ -In<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> +  $\mu$ -In<sub>5</sub>Se<sub>6</sub>, 23 – Se +  $\nu$ -In<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>.

Система характеризується наявністю чотирьох сульфідів In<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, In<sub>3</sub>S<sub>4</sub>, In<sub>5</sub>S<sub>6</sub>, InS та області розшарування у діапазоні концентрацій від 7 до



39 ат. % S. Сполука  $\text{In}_2\text{S}_3$  має три поліморфних перетворення та плавиться конгруентно при 1371 К. Автори [55, 56] дослідили фотолюмінесцентні властивості  $\text{In}_2\text{S}_3$  та встановили, що сполука може бути використана при складанні сонячних елементів.

Бінарну систему  $\text{In} - \text{Se}$  вивчали декілька авторів [57-59]. Так у роботі [58] (рис. 1.6) встановлено, що в системі проходить два монотектичних процеси  $\text{L}_2 \leftrightarrow \text{L}_1 + \text{In}_2\text{Se}$  (790 К) та  $\text{L}_3 \leftrightarrow \text{L}_4 + \lambda\text{-In}_2\text{Se}_3$  (1043 К). В цій системі утворюються такі сполуки:  $\text{In}_2\text{Se}$ ,  $\text{In}_5\text{Se}_6$  (інконгруентний характер плавлення) та  $\text{InSe}$ ,  $\text{In}_2\text{Se}_3$  (конгруентний характер плавлення). Сполука  $\text{In}_2\text{Se}_3$  плавиться при 1173 К та має чотири поліморфні модифікації, їх кристалічні структури наведені в таблиці 1.3. Автори [62, 66, 72-75] встановили, що сполука  $\text{In}_2\text{Se}_3$  є напівпровідником з *n*-типом провідності з шириною забороненої зони 1,87 еВ [69], володіє високою фотопровідністю [67, 70] та проявляє фотолюмінесцентні властивості [71].

#### 1.1.4. Системи $\text{P3M} - \text{S}$ ( $\text{P3M} - \text{Y, La, Pr, Ho, Er, Tm, Yb}$ )

Системи  $\text{Y}(\text{Ho, Er, Tm, Yb}) - \text{S}$  не побудовані. Відомо, що у цих системах існують такі сульфіди  $\text{YS}$ ,  $\text{YS}_2$ ,  $\text{Y}_2\text{S}_3$ ,  $\text{Y}_5\text{S}_7$  [94-99],  $\text{HoS}$ ,  $\text{HoS}_2$ ,  $\text{Ho}_2\text{S}_3$ ,  $\text{Ho}_5\text{S}_7$  [100],  $\text{ErS}$ ,  $\text{Er}_5\text{S}_7$ ,  $\text{ErS}_2$ ,  $\text{Er}_2\text{S}_3$  [101-104],  $\text{TmS}$ ,  $\text{Tm}_2\text{S}_3$ ,  $\text{Tm}_{15}\text{S}_{22}$ , [105-108],  $\text{Yb}_3\text{S}_4$ ,  $\text{Yb}_2\text{S}_3$ ,  $\text{YbS}$  [109-110].

Фізико-хімічна взаємодія компонентів у системі  $\text{La} - \text{S}$  досліджена в концентраційному інтервалі 0-60 ат.% S [111-112]. Система характеризується наявністю двох сполук з конгруентним типом плавлення  $\text{La}_2\text{S}_3$  (2573 К) та  $\text{LaS}$  (2383 К). Система  $\text{Pr} - \text{S}$  побудована авторами [97, 98]. Відповідно до літературних джерел, у системі існують сульфіди з конгруентним характером плавлення  $\text{PrS}$  (2503 К),  $\text{Pr}_3\text{S}_4$  (2373 К) та інконгруентним –  $\text{Pr}_2\text{S}_3$  (2038 К),  $\text{PrS}_2$  (1540 К) [113-116].

Сполуки типу  $\text{P3M}_2\text{S}_3$ , як правило, мають по три поліморфних модифікації. Кристалографічні дані сполук типу  $\text{P3M}_2\text{S}_3$  приведені в таблиці 1.4.

Таблиця 1.3

Кристалічна структура, температури плавлення та поліморфних перетворень для сполук  $\text{In}_2\text{S}_3$ ,  $\text{In}_2\text{Se}_3$ 

Поліморфна модифікація	Пр. гр.	Параметри елементарної комірки, Å	$T_{\text{пл.}}$ , $T_{\text{пл.}}^*$ , К
$\lambda\text{-In}_2\text{S}_3$ (HTM)	$I4_1/amd$	$a = 7,62$ , $c = 32,32$ [76]; $a = 7,6172(6)$ , $c = 32,3307(8)$ [77]; $a = 7,58$ , $c = 32,333$ [78]; $a = 7,618(1)$ , $c = 32,33(1)$ [79]; $a = 7,61$ , $c = 32,32$ [80]; $a = 7,61$ , $c = 32,24$ [81]; $a = 7,606(1)$ , $c = 31,8(1)$ [82]; $a = 7,623$ , $c = 32,360$ [83]	686 [48]
$\delta'\text{-In}_2\text{S}_3$ (1-BTM)	$I4_1/amd$	$a = 7,617(2)$ , $c = 32,331(2)$ [49]	1025 [49]
$\delta'\text{-In}_2\text{S}_3$ (2-BTM)	$Fd-3m$	$a = 10,774(2)$ [84]; $a = 10,724(8)$ [85]	1371* [52]
$v\text{-In}_2\text{Se}_3$ (HTM)	$R-3m$	$a = 4,025(5)$ , $c = 28,762(7)$ [63]; $a = 4,03$ , $c = 19,24$ [61]; $a = 4,02$ , $c = 19,12$ [85]; $a = 4,03$ , $c = 28,9$ [61]; $a = 4,05$ , $c = 29,41$ [65]	473 [58-60, 65]
	$P6_3$	$a = 16,00$ , $c = 19,24$ [87]	
$\beta\text{-In}_2\text{Se}_3$ (1-BTM)	$P6_3/mmc$	$a = 6,96$ , $c = 19,12$ [88]; $a = 4,01$ , $c = 19,24$ [61]; $a = 4,025(5)$ , $c = 19,235(5)$ [63, 89]; $a = 4,03$ , $c = 19,1$ [64]	923 [58, 59]
$\gamma\text{-In}_2\text{Se}_3$ (2-BTM)	$P6_1$	$a = 7,11(2)$ , $c = 19,34(3)$ [90]; $a = 7,1286(5)$ , $c = 19,381(2)$ [91]; $a = 7,133(10)$ , $c = 19,58(2)$ [63]; $a = 6,954$ , $c = 19,28$ [67]	1023 [59, 93]
$\delta\text{-In}_2\text{Se}_3$ (3-BTM)	$P-3m$	$a = 4,014(8)$ , $c = 9,64(1)$ [63]; $a = 4,000$ , $c = 9,56$ [92]	1173* [59, 60], 1178* [92]

Таблиця 1.4

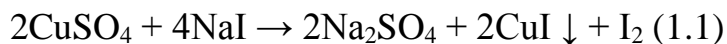
Кристалічна структура сполук  $\text{Y}_2\text{S}_3$ ,  $\text{La}_2\text{S}_3$ ,  $\text{Pr}_2\text{S}_3$ ,  $\text{Ho}_2\text{S}_3$ ,  $\text{Er}_2\text{S}_3$ ,  $\text{Tm}_2\text{S}_3$ ,  $\text{Yb}_2\text{S}_3$ 

Поліморфна модифікація	Пр. гр.	Параметри елементарної комірки, Å
$\text{Y}_2\text{S}_3$	$P2_1/m$	$a = 17,5234(5), b = 4,0107(3), c = 10,1736(6)$ $\beta = 98,601(4)^\circ$ [107]
$\text{La}_2\text{S}_3$	$Pnma$	$a = 7,66, b = 4,22, c = 15,95$ [103]
$\text{Pr}_2\text{S}_3$	$Pnma$	$a = 7,493(1), b = 4,0554(7), c = 15,616(2)$ [113]
$\text{Ho}_2\text{S}_3$	$Pnma$	$a = 10,5724(7), b = 3,8448(4), c = 10,4115(7)$ [117]
$\text{Ho}_2\text{S}_3$	$P2_1/m$	$a = 17,452, b = 4,001, c = 10,128(2), \beta = 98,96^\circ$ [104]; $a = 17,4680(30), b = 4,0026(7), c = 10,127(2),$ $\beta = 98,54(3)^\circ$ [118]
$\text{Er}_2\text{S}_3$	$Pnma$	$a = 10,526(5), b = 3,824(3), c = 10,374(5)$ [109]
	$P2_1/m$	$a = 10,072(1), b = 3,976(2), c = 17,389(2),$ $\beta = 98,66(1)^\circ$ [113]
$\text{Tm}_2\text{S}_3$	$Pnma$	$a = 10,479(2), b = 3,8031(6), c = 10,360(2)$ [107]
	$P2_1/m$	$a = 11,162(4), b = 3,9024(8), c = 10,897(3),$ $\beta = 108,87(2)^\circ$ [108]
$\text{Yb}_2\text{S}_3$	$P2_1/m$	$a = 10,37, b = 4,06, c = 18,14999, \beta = 100^\circ$ [119]

### 1.1.5. Сполуки $\text{A}^{\text{I}}\text{Y}$ ( $\text{A}^{\text{I}} - \text{Cu, Ag}$ ; $\text{Y} - \text{Cl, Br, I}$ )

Купрум йодид – це кристалічний порошок білого кольору, стійкий до світла та повітря, мало розчинний у воді з  $T_{\text{пл}} = 878 \text{ K}$ ,  $T_{\text{кип}} = 1563 \text{ K}$  та  $\rho = 5,667 \text{ г/см}^3$ . Купрум йодид існує в трьох поліморфних модифікаціях: галіту (вище  $680 \text{ K}$ ), вюрциту ( $669 - 680 \text{ K}$ ), цинкової обманки (нижче  $669 \text{ K}$ ) [120, 121] (табл. 1.5). Купрум йодид є широкозонним напівпровідником з р-типом провідності та перспективним матеріалом для створення напівпровідникових лазерів та світло діодів у фіолетовій області спектру. Часто використовується з великою роботою виходу в сонячних елементах. Отримують купрум йодид з розчину солі  $\text{Cu}$  (II) при додаванні до нього відновника – натрій йодиду.

Для того, щоб можна було спостерігати білий осад  $\text{CuI}$ , що виділяється в процесі реакції, йод відновлюють сульфідом натрію:



Аргентум хлорид – це білий сирнистий нерозчинний у воді осад. Плавиться при 728 К без розкладу. Аргентум хлорид добре розчинний в таких розчинах: ціаністого калію, тіосульфату натрію, аміаку, в концентрованому розчині калій нітрату, хлоридної кислоти та аргентум нітрату з утворенням комплексних іонів різного складу.

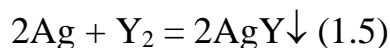
Аргентум бромід – сіро-жовта кристалічна речовина нерозчинна у кислотах. Так як є фоточутливим матеріалом, використовується у кіно- і фотоплівках.

Аргентум йодид – це жовта речовина практично не розчинна у воді. Використовується у фотографії та як антисептик в медицині. Аргентум йодид токсичний. При довгочасному впливі на організм виникає невиліковне захворювання аргірія, яке немає певних симптомів.

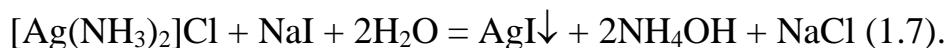
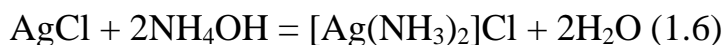
Отримують Аргентум галогеніди  $\text{AgY}$  ( $\text{Y} - \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ) при взаємодії розчинів солей срібла ( $\text{I}$ ) та розчинних галогенідів:



При безпосередній взаємодії простих речовин при нагріванні:



Або, наприклад, осад  $\text{AgCl}$  розчинити у водному розчині аміаку та долити йодид для до випадіння осаду  $\text{AgI}$ .



Кристалічна структура поліморфних модифікацій  $\text{CuI}$ ,  $\text{AgCl}$ ,  $\text{AgBr}$ ,  $\text{AgI}$  наведена в таблиці 1.5.

Кристалічна структура поліморфних модифікацій CuI, AgCl, AgBr, AgI

Полім. модиф.	Пр. гр.	Параметри елементарної комірки, Å
$\eta$ -CuI	$F-43m$ $Fm-3m$	$a = 6,15[120]$ $a = 6,121[121]$
$\beta$ -CuI	$P-6m2$ $P3m1$	$a = 4,3, b = 4,3, c = 7,207 [122]$ $a = 4,279, b = 4,279, c = 7,168 [123]$
$\gamma$ -CuI	$F-43m$	$a = 6,032 [122]$ $a = 6,05844 [124]$
$\alpha$ -AgCl	$P2/m$	$a = 3,497(2), b = 4,009(2), c = 5,214(2),$ $\beta = 102,11(3)^\circ [125]$
$\beta$ -AgCl	$Cmcm$	$a = 3,320(1), b = 9,835(2), c = 4,108(1) [125]$
$\gamma$ -AgCl	$Fm-3m$	$a = 5,617 [126]$
$\alpha$ -AgBr	$P2/m$	$a = 3,821(1), b = 3,98(2), c = 5,513(3),$ $\beta = 95,9(4)^\circ [125]$
$\gamma$ -AgBr	$Fm-3m$	$a = 5,6344(2) [125]$
	$F-43m$	$a = 4,476(5) [128]$
$\alpha$ -AgI	$P2/m$	$a = 4,056(1), b = 4,057(2), c = 5,615(3),$ $\beta = 98,43(4)^\circ [125]$
$\beta$ -AgI	$P6_3mc$	$a = 4,5979(40), c = 15,029(7) [127]$
$\gamma$ -AgI	$F-43m$	$a = 6,491(1) [128]$
	$Fm-3m$	$a = 6,169(1) [129]$

Аргентум галогеніди широко використовуються як фотографічні матеріали, тверді електроліти та як рідкі напівпровідники [130, 131].

## 1.2. Квазібінарні системи

### 1.2.1. Системи $\text{Cu}_2\text{X} - \text{In}_2\text{X}_3$ (X – S, Se)

Система  $\text{Cu}_2\text{S} - \text{In}_2\text{S}_3$  вивчалась авторами [132] та характеризується наявністю двох сполук  $\text{CuInS}_2$  та  $\text{CuIn}_5\text{S}_8$ . Сполука  $\text{CuInS}_2$  плавиться конгруентно при 1363 К та володіє трьома поліморфними модифікаціями:

халькопіриту до 1253 К, цинкової обманки (1253 – 1318 К) та невідомої структури (1318 К до 1363 К). Сполука  $\text{CuIn}_5\text{S}_8$  плавиться конгруентно при 1358 К та кристалізується в структурних типах оберненої шпінелі та сфалериту [133, 134].

У системі  $\text{Cu}_2\text{S} - \text{In}_2\text{S}_3$  кристалізується дві евтектики (1263 К, 1338 К), відбувається один перитектичний процес (1358 К) та чотири нонваріантні евтектоїдні процеси (1253 К, 1203 К, 1199 К, 1153 К).

Таблиця 1.6

Кристалографічні дані тернарних сполук систем  $\text{Cu}_2\text{X} - \text{In}_2\text{X}_3$  (X – S, Se) та твердих розчинів на їх основі

Полім. модиф.	Пр. гр.	Параметри комірки, Å
$\gamma\text{-CuInS}_2$ (HTM)	$I\text{-}42d$	$a = 5,88, c = 11,20$ [136]
$\alpha\text{-CuInS}_2$ (1-BTM)	куб. синг.	– [132]
$\beta\text{-CuInS}_2$ (2-BTM)	–	– [137]
$\mu\text{-CuIn}_5\text{S}_8$	$Fd3m$	$a = 10,687$ [138]
$\varepsilon\text{-CuInSe}_2$ (HTM)	$I\text{-}42d$	$a = 5,773(5), c = 11,55(1)$ [139]
$\zeta\text{-CuInSe}_2$ (BTM)	–	– [135]
$\text{CuIn}_3\text{Se}_5$	$P\text{-}42c$	$a = 5,7555(3), c = 11,5303(9)$ [140]
	$I\text{-}42m$	$a = 5,7539(3), c = 11,519(1)$ [141]
	$F\text{-}43m$	$a = 5,7982(2)$ [142]
$\text{CuIn}_5\text{Se}_8$	$R3m$	– [140]
$\text{CuIn}_7\text{Se}_{11}$	$P\text{-}3m$	$a = 4,0263(2), c = 16,2992(7)$ [143]
$\text{CuIn}_{11}\text{Se}_{17}$	шарувата структура	– [135]

У роботі [135] досліджена фізико-хімічна взаємодія у системі  $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{In}_2\text{Se}_3$ . У ній утворюється сполука  $\text{Cu}_3\text{InSe}_3$ , що має конгруентний характер плавлення при 1207 К, вже при 1180 К розкладається. Сполука  $\text{CuInSe}_2$  плавиться конгруентно при 1263 К та кристалізується в структурному типі сфалериту (BTM) та халькопіриту (HTM), температура поліморфного перетворення 1080 К. В підсистемі  $\text{CuInSe}_2 - \text{In}_2\text{Se}_3$  встановлено існування таких фаз  $\text{Cu}_7\text{In}_{13}\text{Se}_{23}$ ,  $\text{Cu}_2\text{In}_4\text{Se}_7$ ,  $\text{CuIn}_3\text{Se}_5$  та  $\text{CuIn}_7\text{Se}_{11}$ , всі вони утворюються за твердофазними реакціями. Сполуки  $\text{Cu}_7\text{In}_{13}\text{Se}_{23}$ ,  $\text{Cu}_2\text{In}_4\text{Se}_7$  розкладаються твердофазно при температурах 1010 і 874 К, відповідно. Сполуки  $\text{CuIn}_5\text{Se}_8$  та  $\text{CuIn}_{11}\text{Se}_{17}$  плавляться інконгруентно при 1157 К та 1143 К, відповідно. Кристалографічні характеристики сполук системи  $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{In}_2\text{Se}_3$  зображені в таблиці 1.6.

### 1.2.2. Системи $\text{Cu}_2\text{X} - \text{CuI}$ (X – S, Se)

Авторами [144, 145] досліджувалась квазібінарна система  $\text{Cu}_2\text{S} - \text{CuI}$  (рис. 1.7). Система характеризується наявністю одного нонваріантного перитектичного процесу  $L + \beta' \leftrightarrow \alpha''$ , який відбувається при 954 К та значною областю твердих розчинів на основі  $\text{CuI}$ .

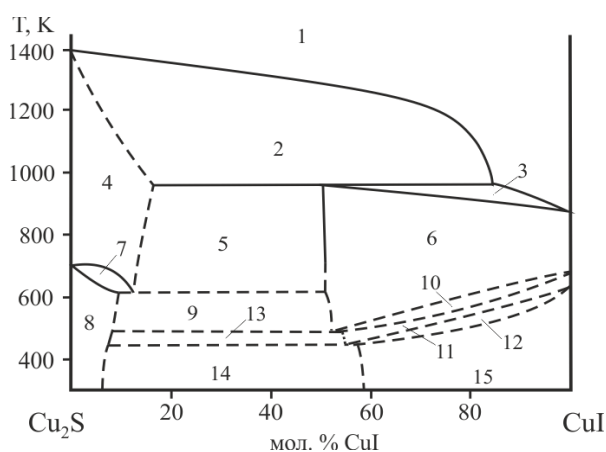


Рис. 1.7. Діаграма стану системи  $\text{Cu}_2\text{S} - \text{CuI}$  [145]: 1 – L, 2 –  $L + \beta'$ , 3 –  $L + \gamma$ , 4 –  $\beta'$ , 5 –  $\beta' + \gamma''$ , 6 –  $\gamma''$ , 7 –  $\beta + \beta'$ , 8 –  $\beta$ , 9 –  $\beta + \gamma$ , 10 –  $\gamma'' + \gamma'$ , 11 –  $\gamma'$ , 12 –  $\gamma + \gamma'$ , 13 –  $\beta + \gamma'$ , 14 –  $\beta + \gamma$ , 15 –  $\gamma$ .

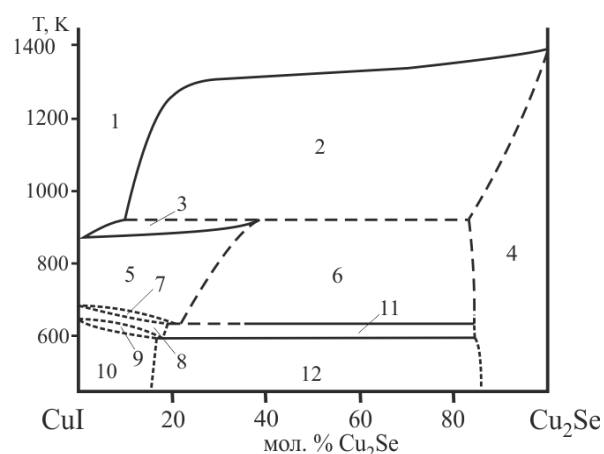


Рис. 1.8. Діаграма стану системи  $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{CuI}$  [146]: 1 – L, 2 –  $L + \beta$ , 3 –  $L + \gamma''$ , 4 –  $\beta$ , 5 –  $\gamma''$ , 6 –  $\beta + \gamma''$ , 7 –  $\gamma'' + \gamma$ , 8 –  $\gamma'$ , 9 –  $\gamma + \gamma'$ , 10 –  $\gamma$ , 11 –  $\beta + \gamma'$ , 12 –  $\beta + \gamma$ .

Квазібінарна система  $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{CuI}$  досліджувалась авторами [146] (рис. 1.8). У системі проходить лише один нонваріантний рівноважний процес  $L + \beta \leftrightarrow \gamma''$  при 918 К. При температурі перитектичного перетворення граничні тверді розчини на основі  $\text{BTM-CuI}$  досягають 38 мол.%  $\text{Cu}_2\text{Se}$  та з пониженням температури звужуються до 15 мол.%  $\text{Cu}_2\text{Se}$  (523 К).

### 1.2.3. Системи $\text{In}_2\text{X}_3 - \text{A}^{\text{I}}\text{Y}$ ( $\text{A}^{\text{I}} - \text{Cu, Ag}$ ; $\text{Y} - \text{Cl, Br, I}$ )

Діаграми стану систем  $\text{In}_2\text{X}_3 - \text{A}^{\text{I}}\text{Y}$ , де  $\text{A}^{\text{I}} - \text{Cu, Ag}$ ;  $\text{Y} - \text{Cl, Br, I}$  не побудовані. Автори [147, 148] досліджували тетрарні сполуки складу  $\text{A}^{\text{I}}\text{B}_2\text{X}_3\text{Y}$ , де  $\text{A}^{\text{I}} - \text{Cu, Ag}$ ;  $\text{B} - \text{In}$ ;  $\text{X} - \text{S, Se, Te}$ ;  $\text{Y} - \text{Cl, Br, I}$ . Вищевказаними авторами були отримані фази з кристалічними структурами дефектної цинкової обманки ( $\text{CuIn}_2\text{Se}_3\text{I}$ ,  $\text{CuIn}_2\text{Te}_3\text{Cl}$ ,  $\text{CuIn}_2\text{Te}_3\text{Br}$ ,  $\text{CuIn}_2\text{Te}_3\text{I}$ ,  $\text{AgIn}_2\text{Se}_3\text{I}$ ,  $\text{AgIn}_2\text{Te}_3\text{I}$ ), шпінелі ( $\text{AgIn}_2\text{S}_3\text{Cl}$ ,  $\text{AgIn}_2\text{S}_3\text{Br}$ ,  $\text{AgIn}_2\text{Se}_3\text{Cl}$ ,  $\text{AgIn}_2\text{Se}_3\text{Br}$ ,  $\text{AgIn}_2\text{Se}_3\text{I}$ ) та дефектної решітки  $\text{NaCl}$  ( $\text{AgIn}_2\text{Te}_3\text{Cl}$ ,  $\text{AgIn}_2\text{Te}_3\text{Br}$ ). Термодинамічні властивості сполук  $\text{AgIn}_2\text{Te}_3\text{I}$ ,  $\text{AgIn}_2\text{Te}_3\text{Br}$  досліджено в роботах [149, 150].

### 1.2.4. Система $\text{Ga}_2\text{S}_3 - \text{In}_2\text{S}_3$

Система  $\text{Ga}_2\text{S}_3 - \text{In}_2\text{S}_3$  досліджена авторами [151] та характеризується наявністю двох тернарних сполук  $\text{GaInS}_3$  та  $\text{Ga}_{0,7}\text{In}_{1,3}\text{S}_3$ . За перитектичним процесом утворюється сполука  $\text{GaInS}_3$  при 1190 К, яка кристалізується в пр. гр.  $P6_1$ ,  $a = 6,655(4) \text{ \AA}$ ,  $c = 17,950(3) \text{ \AA}$ . При температурі 1050 К сполука  $\text{Ga}_{0,7}\text{In}_{1,3}\text{S}_3$  утворюється за твердофазною реакцією, кристалізується в пр. гр.  $Cmc2_1$ ,  $a = 3,812(3) \text{ \AA}$ ,  $b = 19,061(2) \text{ \AA}$ ,  $c = 6,194(2) \text{ \AA}$ .

### 1.2.5. Системи $\text{B}^{\text{III}}_2\text{S}_3 - \text{P}_3\text{M}_2\text{S}_3$ ( $\text{B}^{\text{III}} - \text{Ga, In}$ ; $\text{P}_3\text{M} - \text{Y, La, Pr, Ho, Er, Tm, Yb}$ )

Система  $\text{Ga}_2\text{S}_3 - \text{Y}_2\text{S}_3$  характеризується наявністю двох сульфідів  $\text{Y}_3\text{Ga}_{1,67}\text{S}_7$  та  $\text{Y}_3\text{GaS}_6$  [152]. Сполука  $\text{Y}_3\text{Ga}_{1,67}\text{S}_7$  індексується в гексагональній сингонії, пр. гр.  $P6_3$ . Сполука  $\text{Y}_3\text{GaS}_6$  індексується в ромбічній сингонії, пр.



гр.  $Cmc2_1$ . Кристалографічні дані окремих тернарних сполук, що утворюються в системах  $Ga_2S_3 - La_2(Y, Pr, Ho, Er)S_3$ , зображені в таблиці 1.7.

Таблиця 1.7

Кристалографічні характеристики сполук систем  $Ga_2S_3 - La_2(Y, Pr, Ho, Er)S_3$

Сполука	Просторова група	Параметри комірки, Å
$Y_3GaS_6$	$Cmc2_1$	$a = 10,45, b = 13,22, c = 6,45$ [152]
$Y_3Ga_{1,67}S_7$	$P6_3$	$a = 9,62, c = 6,04$ [152]
$LaGaS_3$	$P2_1/c$	$a = 15,17(8), b = 10,56(4),$ $c = 12,82(6), \beta = 137,70^\circ$ [154]
	$Pna2_1$	$a = 10,4045(11), b = 21,9835(18),$ $c = 6,0565(5)$ [152]
$La_3Ga_{1,67}S_7$	$P6_3$	$a = 10,15, c = 6,08$ [153]
$Pr_3Ga_{1,67}S_7$	$P6_3$	$a=9,95(4), c=6,08(2)$ [155]
$Ho_3GaS_6$	$Cmc2_1$	$a = 10,40, b = 13,20, c = 6,44$ [156]
$Ho_3Ga_{1,67}S_7$	$P6_3$	$a = 9,62, c = 6,04$ [156]
$HoGaS_3$	$P2_1/c$	$a = 6,8, b = 9,92, c = 3,08$ [156]
$Er_3GaS_6$	$Cmc2_1$	$a = 10,36(2), b = 13,12(1),$ $c = 6,40(1)$ [157]

Система  $Ga_2S_3 - La_2S_3$  досліджена в роботі [152, 153]. У системі утворюються дві тернарні сполуки  $LaGaS_3, La_3Ga_{1,67}S_7$ . Сполука  $LaGaS_3$  має інконгруентний характер плавлення при 1223 К ( $L_p + La_3Ga_{1,67}S_7 \leftrightarrow LaGaS_3$ ).  $LaGaS_3$  та володіє двома структурами: моноклінною, пр. гр.  $P2_1/c$  [154] та орторомбічною, пр. гр.  $Pna2_1$  [152]. Сполука  $La_3Ga_{1,67}S_7$  плавиться конгруентно при температурі 1423 К, кристалізується в гексагональній сингонії, пр. гр.  $P6_3$  [153]. Система  $Pr_2S_3 - Ga_2S_3$  не побудована, проте відомо про існування в ній сульфїду  $Pr_3Ga_{1,67}S_7$ , який індексується в гексагональній сингонії, пр. гр.  $P6_3$  [155].

У роботі [156] досліджена та побудована діаграма стану системи  $\text{Ga}_2\text{S}_3 - \text{Ho}_2\text{S}_3$ . У системі існує три сполуки:  $\text{Ho}_3\text{Ga}_{1,67}\text{S}_7$  – плавиться конгруентно при 1435 K та кристалізується в гексагональній сингонії, пр. гр.  $P6_3$ , сполука  $\text{Ho}_3\text{GaS}_6$ , що утворюється за перитектичною реакцією при 1370 K та кристалізується в ромбічній сингонії, пр. гр.  $\text{Cmc}2_1$ , сполука  $\text{HoGaS}_3$  також утворюється за перитектичною реакцією при 1250 K та індексується в орторомбічній сингонії пр. гр.  $P2_1/c$ .

Діаграма стану системи  $\text{Ga}_2\text{S}_3 - \text{Er}_2\text{S}_3$  побудована у роботі [153]. Відомо, що у даній системі утворюється сполука  $\text{Er}_3\text{GaS}_6$ , яка кристалізується в ромбічній сингонії з просторовою групою  $\text{Cmc}2_1$  [157].

У доступних літературних джерелах немає даних про діаграми стану систем  $\text{Ga}_2\text{S}_3 - \text{Tm}(\text{Yb})_2\text{S}_3$ . Згідно з [158, 159] у системі  $\text{Ga}_2\text{S}_3 - \text{Yb}_2\text{S}_3$  існують такі сполуки  $\text{YbGaS}_3$  (пр. гр.  $P2_1/c$ ),  $\text{YbGa}_2\text{S}_4$  (пр. гр.  $FdddZ$ ). Діаграми стану систем  $\text{In}_2\text{S}_3 - \text{La}_2(\text{Y, Pr, Ho, Er, Tm, Yb})\text{S}_3$  не побудовані. Кристалографічні дані сполук, що утворюються в системах  $\text{In}_2\text{S}_3 - \text{La}_2(\text{Y, Pr, Ho, Er, Tm, Yb})\text{S}_3$ , зображені в таблиці 1.8.

Таблиця 1.8

Кристалографічні характеристики сполук систем

$\text{In}_2\text{S}_3 - (\text{Y, La, Pr, Ho, Er, Tm, Yb})_2\text{S}_3$

Сполука	Просторова група	Параметри комірки, Å
$\text{Y}_3\text{InS}_6$	$Pn\bar{n}m$	$a = 13,78, b = 16,82, c = 3,98$ [160]
$\text{Y}_4\text{In}_5\text{S}_{13}$	$Pbam$	$a = 11,65, b = 21,16, c = 3,94$ [161]
$\text{La}_3\text{InS}_6$	$P2_12_12$	$a = 13,946, b = 16,912, c = 4,079$ [162]
$\text{La}_3\text{In}_{1,67}\text{S}_7$	$P6_3$	$a = 10,196, c = 6,2792$ [163]
$\text{La}_4\text{In}_5\text{S}_{13}$	$Pbam$	$a = 11,843, b = 21,393, c = 4,061$ [161]
$\text{La}_{3,92}\text{In}_{4,76}\text{S}_{13}$	$Pbam$	$a = 11,814, b = 21,280, c = 4,0384$ [164]
$\text{Pr}_3\text{InS}_6$	$Pn\bar{n}m$	$a = 13,92, b = 16,89, c = 4,07$ [161]

$\text{Pr}_4\text{In}_5\text{S}_{13}$	<i>Pbam</i>	$a = 11,99, b = 21,26, c = 3,99$ [161]
$\text{Pr}_{3,92}\text{In}_{4,76}\text{S}_{13}$	<i>Pbam</i>	$a = 11,758, b = 21,197, c = 3,9695$ [164]
$\text{Ho}_3\text{InS}_6$	<i>Pnnm</i>	$a = 13,76, b = 16,80, c = 3,96$ [160]
$\text{HoIn}_3\text{S}_6$	<i>Pbam</i>	$a = 3,92, b = 11,68, c = 21,11$ [161]
$\text{Ho}_4\text{In}_5\text{S}_{13}$	<i>Pbam</i>	$a = 11,68, b = 21,11, c = 3,92$ [161]
$\text{Ho}_{3,36}\text{In}_{4,64}\text{S}_{12}$	<i>P2<sub>1</sub>/m</i>	$a = 10,987(2), b = 3,8664(7),$ $c = 21,174(4), \beta = 96,66(2)$ [165]
$\text{Er}_3\text{InS}_6$	<i>Pnnm</i>	$a = 13,74, b = 16,79, c = 3,94$ [160]
$\text{Er}_4\text{In}_5\text{S}_{13}$	<i>Pbam</i>	$a = 11,67, b = 21,03, c = 3,90$ [161]
$\text{Tm}_3\text{InS}_6$	<i>Pnnm</i>	$a = 13,72, b = 16,77, c = 3,90$ [160]
$\text{Yb}_3\text{InS}_6$	<i>Pnnm</i>	$a = 13,70, b = 16,75, c = 3,87$ [160]

### 1.2.6. Системи $\text{Ga}_2\text{S}_3 - \text{P3M}_2\text{S}_3$ (P3M – La, Pr) у метастабільному та стабільному станах

Склоутворення на основі халькогенідів рідкісноземельних елементів досліджене в роботах [152, 166-169] (рис.1.9). Авторами [170-172] також досліджувалися стекла системи  $\text{Ga}_2\text{S}_3 - \text{La}_2\text{S}_3$ . Досліджуючи спектри оптичного поглинання встановлено, що в інтервалі 1,2 – 2,9 еВ при температурі 80 К для стекол легованих Ербієм виникають вузькі смуги поглинання із максимумами від 1,26 еВ до 2,53 еВ. Для складів: 70 мол.%  $\text{Ga}_2\text{S}_3 - 30$  мол.%  $\text{La}_2\text{S}_3$ ; 69 мол.%  $\text{Ga}_2\text{S}_3 - 30$  мол.%  $\text{La}_2\text{S}_3 - 1$  мол.%  $\text{Er}_2\text{S}_3$ ; 67 мол.%  $\text{Ga}_2\text{S}_3 - 30$  мол.%  $\text{La}_2\text{S}_3 - 3$  мол.%  $\text{Er}_2\text{S}_3$ ; 65 мол.%  $\text{Ga}_2\text{S}_3 - 35$  мол.%  $\text{La}_2\text{S}_3$ ; 64 мол.%  $\text{Ga}_2\text{S}_3 - 35$  мол.%  $\text{La}_2\text{S}_3 - 1$  мол.%  $\text{Er}_2\text{S}_3$ ; 62 мол.%  $\text{Ga}_2\text{S}_3 - 35$  мол.%  $\text{La}_2\text{S}_3 - 3$  мол.%  $\text{Er}_2\text{S}_3$ ; 60 мол.%  $\text{Ga}_2\text{S}_3 - 40$  мол.%  $\text{La}_2\text{S}_3$ ; 59 мол.%  $\text{Ga}_2\text{S}_3 - 40$  мол.%  $\text{La}_2\text{S}_3 - 1$  мол.%  $\text{Er}_2\text{S}_3$ ; 57 мол.%  $\text{Ga}_2\text{S}_3 - 40$  мол.%  $\text{La}_2\text{S}_3 - 3$  мол.%  $\text{Er}_2\text{S}_3$  збільшення  $\text{La}_2\text{S}_3$  від 30 мол.% до 40 мол.% зумовлює зменшення ширини забороненої зони від 2,83 еВ до 2,73 еВ та зростання характеристичного параметру Урбаха, від 151 меВ до 238 меВ, що визначає структурну неупорядкованість стекол.

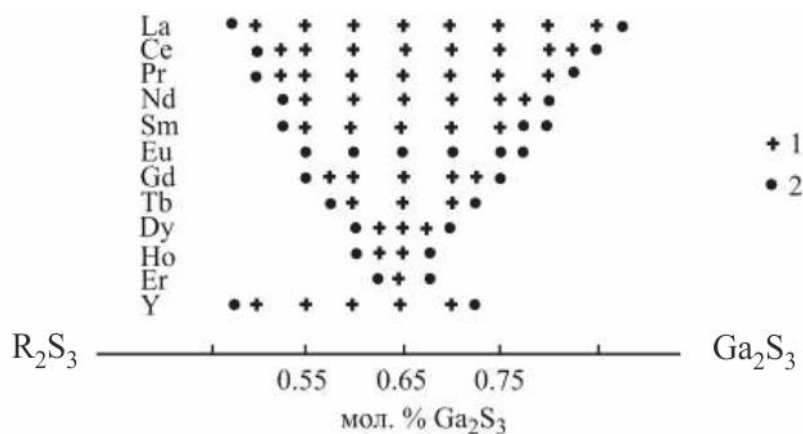


Рис. 1.9. Склоутворення у системах  $\text{Ga}_2\text{S}_3 - \text{R}_3\text{M}_2\text{S}_3$  (1 – скло, 2 – склокристали) [169].

У системах  $\text{Ga}_2\text{S}_3 - \text{La}_2\text{S}_3 - \text{AgCl(I)}$  автори [170] встановили протяжність області склоутворення в межах 50-75 мол.%  $\text{Ga}_2\text{S}_3$  та 5 мол.%  $\text{AgCl(I)}$  всередину концентраційного трикутника. Також були досліджені спектри фотолюмінесценції стекол цих систем (в діапазоні 6000 – 10500 Å при кімнатній температурі) з додаванням  $\text{Er}_2\text{S}_3$ . Лазером здійснювалось збудження із довжиною хвилі 5320 Å. У стеклах складів 68,75 мол.%  $\text{Ga}_2\text{S}_3 - 30$  мол.%  $\text{La}_2\text{S}_3 - 0,25$  мол.%  $\text{Er}_2\text{S}_3 - 1$  мол.%  $\text{AgCl}$ , 67,5 мол.%  $\text{Ga}_2\text{S}_3 - 30$  мол.%  $\text{La}_2\text{S}_3 - 0,5$  мол.%  $\text{Er}_2\text{S}_3 - 2$  мол.%  $\text{AgCl}$ , 66,25 мол.%  $\text{Ga}_2\text{S}_3 - 30$  мол.%  $\text{La}_2\text{S}_3 - 0,75$  мол.%  $\text{Er}_2\text{S}_3 - 3$  мол.%  $\text{AgCl}$  були зафіксовані інтенсивні максимуми при 6600, 8100, 8550 та 9800 Å максимум меншої інтенсивності.

Отже, при додаванні  $\text{Er}_2\text{S}_3$  від 0,25 до 0,5 мол. % зростає інтенсивність фотолюмінесценції і при подальшому збільшенні до 0,75 мол. % вмісту Ербію інтенсивність випромінювання зменшується. Дослідження спектрів фотолюмінесценції стекол складів 66,25 мол.%  $\text{Ga}_2\text{S}_3 - 30$  мол.%  $\text{La}_2\text{S}_3 - 0,75$  мол.%  $\text{Er}_2\text{S}_3 - 3$  мол.%  $\text{AgI}$ , 65 мол.%  $\text{Ga}_2\text{S}_3 - 30$  мол.%  $\text{La}_2\text{S}_3 - 1$  мол.%  $\text{Er}_2\text{S}_3 - 4$  мол.%  $\text{AgI}$ , 65,5 мол.%  $\text{Ga}_2\text{S}_3 - 30$  мол.%  $\text{La}_2\text{S}_3 - 1,5$  мол.%  $\text{Er}_2\text{S}_3 - 3$  мол.%  $\text{AgI}$  зафіксувало вузькі смуги випромінювання з максимумами при 6600, 8100, 8550, 9800 Å. З додаванням  $\text{Er}_2\text{S}_3$  інтенсивність фотолюмінесценції зменшувалася, що обумовлено концентраційним

гашенням інтенсивності фотолюмінесценції, оскільки зростає ймовірність не випромінюючих переходів в іонах  $\text{Er}^{3+}$  [170].

Фотолюмінесцентні спектри системи  $\text{Ga}_2\text{S}_3 - \text{La}_2\text{S}_3$ , складів  $(\text{La}_{0,35}\text{Ga}_{0,65})_2\text{S}_3:0,4 \text{ ат.}\% \text{ Er}$ ;  $(\text{La}_{0,35}\text{Ga}_{0,65})_2\text{S}_3:1,2 \text{ ат.}\% \text{ Er}$ ;  $(\text{La}_{0,4}\text{Ga}_{0,6})_2\text{S}_3:0,4 \text{ ат.}\% \text{ Er}$ ;  $(\text{La}_{0,4}\text{Ga}_{0,6})_2\text{S}_3:1,2 \text{ ат.}\% \text{ Er}$  в спектральному діапазоні 8000 – 16500 Å при 300 К досліджені у роботі [172]. Авторами встановлено, що при збільшенні вмісту Ербію інтенсивність люмінесценції зростає, проте зменшується широка смуга випромінювання (9000 – 13500 Å), яка пов'язана із дефектами склоутворюючої матриці. Виникнення вузьких смуг ФЛ обумовлено внутрішньоцентровим переходом в іоні Ербію із основного в збуджений стан  $^4\text{F}_{7/2}$ .

Лінійні оптичні властивості стекол  $\text{Ga}_2\text{S}_3 - \text{La}_2\text{S}_3 - \text{Er}_2\text{S}_3$  були досліджені в роботі [173] в залежності від зміни вмісту La від 35 до 40 мол. %  $\text{La}_2\text{S}_3$  та Er від 1 до 3 мол. %  $\text{Er}_2\text{S}_3$  при 80 К та кімнатній температурі у видимій і близькій інфрачервоній областях. У роботі встановлено, що підвищення температури веде до збільшення ФЛ при 6600 Å і зменшення інтенсивності смуг на 11000 і 8550 Å, що пов'язано з посиленням ролі процесу кросрелаксації в іонах  $\text{Er}^{3+}$ .

Халькогенідні стекла систем  $\text{Ga}_2\text{S}_3 - \text{P}_3\text{M}_2\text{S}_3$  з додаванням галогенідів Літію, Цезію, Аргентуму, Купруму (I), використовують для розробки іонселективних електродів, завдяки значній рухливості іонів металів в цих стеклах. Крім того їх застосовують в телекомунікаційних пристроях, в акустооптичних приладах, для модуляції лазерного випромінювання [174, 175].

Автори [176-178] дослідили системи  $\text{Ga}_2\text{S}_3 - \text{La}_2\text{S}_3 - \text{AgCl(I)}$  в стабільному стані. Існування в системі тетрарної сполуки  $\text{AgGa}_2\text{S}_3\text{Cl}$  встановили автори [150, 177]. Вона кристалізується в тетрагональній сингонії, пр. гр. *I*-4, структурний тип  $\text{CuIn}_2\text{Te}_3\text{Cl}$  з параметрами комірки  $a = 5,7525(2) \text{ Å}$ ,  $c = 10,2980(4) \text{ Å}$ .

### 1.3. Висновки з літературного огляду

Сполуки, що утворюються в бінарних системах на основі халькогенідів елементів I-b і III-a підгруп періодичної системи, мають конгруентний характер плавлення та вузькі області гомогенності, тому можуть виступати складовими квазіпотрійних систем. В літературі наявні дані про дослідження квазібінарних систем  $\text{Cu}_2\text{S}(\text{Se}) - \text{In}_2\text{S}(\text{Se})_3$  [132, 135] та систем  $\text{Cu}_2\text{S}(\text{Se}) - \text{CuI}$  [145, 146]. Проте, систематичне вивчення квазіпотрійних систем  $\text{Cu}_2\text{S}(\text{Se}) - \text{In}_2\text{S}(\text{Se})_3 - \text{CuI}$  при залученні таких методів, як ДТА РФА та PCA не проводилося. Ізотермічні перерізи та проекції поверхонь ліквідусу у повному концентраційному інтервалі не будувалися. Оскільки, сполуки, що утворюються у даній системі належать до алмазоподібних напівпровідників типу  $\text{A}^{\text{I}}\text{B}^{\text{III}}\text{X}^{\text{VI}}_2$ ,  $\text{A}^{\text{I}}\text{Y}^{\text{VII}}$ , тому буде цікаво дослідити взаємодію між халькогенідами та галогенідами, що може привести або до утворення твердих розчинів значної протяжності на їх основі або до утворення тетрарних сполук. Побудова діаграм стану дозволить визначити характер їх утворення, що необхідно для дослідження фізичних властивостей нових сполук. Крім того, сполуки  $\text{CuInSe}_2$ ,  $\text{CuI}$  широко застосовуються при розробці сонячних елементів, з метою підвищення їх ККД. Все це вказує на необхідність дослідження квазіпотрійних систем  $\text{Cu}_2\text{S}(\text{Se}) - \text{In}_2\text{S}(\text{Se})_3 - \text{CuI}$ .

Системи  $\text{Ga}_2\text{S}_3 - \text{In}_2\text{S}_3 - \text{La}(\text{Er})_2\text{S}_3$  на даний час не досліджені, ізотермічні перерізи не побудовані, хоча вони є перспективними через можливість утворення твердих розчинів та нових тернарних або тетрарних сполук.

Халькогалогенідні стекла систем, які утворюються сполуками  $\text{Ga}_2\text{S}_3$ ,  $\text{La}_2\text{S}_3$ ,  $\text{Pr}_2\text{S}_3$ ,  $\text{CuI}$ ,  $\text{AgCl}(\text{Br}, \text{I})$  характеризуються високим коефіцієнтом пропускання інфрачервоного випромінювання, що важливо для їх використання як матеріалів інфрачервоної оптики, як твердотільних електролітів (через високу іонну провідність іонів  $\text{Ag}^+$ ). При додаванні до них  $\text{Er}_2\text{S}_3$  змінюються спектри фотолюмінесценції [179], що вказує на можливість їх використання як фотолюмінесцентних матеріалів. Вони

поєднують інтенсивну фотолюмінесценцію із високою прозорістю у видимій та близькій інфрачервоній ділянці спектру, що створює передумови для їх використання в телекомунікаційних пристроях. Тому для дослідження були обрані окремі склади стекол з систем  $\text{Ga}_2\text{S}_3 - \text{La}_2\text{S}_3 - \text{Ag}(\text{Cu})\text{Br}(\text{I})$ , які раніше не вивчалися. Для стекол систем  $\text{Ga}_2\text{S}_3 - \text{La}_2\text{S}_3 - \text{AgCl}(\text{I})$  необхідно провести подальше вивчення оптичних спектрів поглинання для поглиблення знань щодо впливу галогенідів аргентуму на внутрішньоцентрові переходи Ербію.

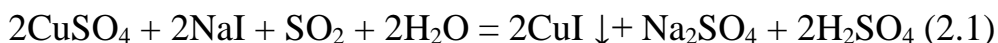
## РОЗДІЛ 2. МЕТОДИКА ЕКСПЕРИМЕНТУ

### 2.1. Характеристика вихідних речовин та методика синтезу сплавів

Для синтезу всіх сплавів досліджуваних систем та стекол, використовували прості речовини високого ступеня чистоти (Cu – 99,99 ваг.%, In – 99,99 ваг.%, Ga – 99,99 ваг.%).

Через наявність у деяких речовинах домішок потрібно було провести їхню додаткову очистку. Солі NaCl, NaBr, NaI,  $\text{CuSO}_4 \times 5\text{H}_2\text{O}$  очищували перекристалізацією з розчину. Сірку додатково очищували вакуумною перегонкою, а селен – сублімацією.

Купрум йодид отримували при взаємодії  $\text{CuSO}_4 \times 5\text{H}_2\text{O}$  з NaI, взятих у стехіометричних кількостях у присутності  $\text{SO}_2$ . Рівняння реакції:



При взаємодії розчинів утворювався бурий осад, який після пропускання  $\text{SO}_2$  перетворювався у білий осад купрум йодиду. Утворений осад відфільтровували на лійці Бюхнера та промивали великою кількістю води до видалення іонів  $\text{SO}_4^{2-}$  (проба з  $\text{BaCl}_2$ ). Щоб продукт не окислився, його промивали спочатку етанолом, потім – диетиловим етером.

Аргентум хлорид отримували у вигляді білого осаду при взаємодії розчинної солі аргентум нітрату з натрій хлоридом:



Аргентум бромід отримували при взаємодії розчинів солі аргентум нітрату та калій бромідом:



Аргентум йодид отримували шляхом взаємодії розчинних солей аргентум нітрату з натрій йодидом у вигляді жовтого осаду:



Наважки вихідних компонентів зважували з точністю до  $\pm 0,00005$  г на аналітичних терезах ВЛР – 200. Загальні маси наважок становили 2 г для систем депланувалося проведення диференційно-термічного аналізу та 0,5 г для систем де проводився лише рентгенофазовий та рентгеноструктурний



аналізи. Наважки поміщали у кварцові ампули, які попередньо ретельно очищали. Для цього їх мили водним розчином соди  $\text{NaHCO}_3 \times 10 \text{ H}_2\text{O}$ , промивали 10 разів дистильованою водою. Після цього ампули заливали  $\text{HNO}_3$ (конц.) і витримували протягом однієї години. Далі знову промивали дистильованою водою 10 разів, після чого висушували ампули в сушильній шафі. Ампули із приготовленими наважками вакуумували до залишкового тиску  $1,33 \times 10^{-2}$  Па та запаювали на газово-кисневому пальнику. Перед синтезом відкачані та запаєні ампули поміщали у металеві трубки. Синтез здійснювали в промислових автоматичних печах регульованого нагріву МП-30 з системою регулювання температури печі  $\pm 5$  К. Сплави синтезували з простих речовин Y, La, Pr, Ho, Er, Tm, Yb, Ga, In високого ступеня чистоти (99,99 мас.%), прямим високотемпературним методом синтезу. Сірку додатково очищували багаторазовою вакуумною перегонкою.

Для отримання сплавів систем  $\text{Cu}_2\text{S}(\text{Se}) - \text{In}_2\text{S}(\text{Se})_3 - \text{CuI}$  був обраний наступний режим синтезу: нагрів до 670 К зі швидкістю нагріву 10 К/год, витримка при цій температурі протягом 48 годин. Нагрів до 870 К зі швидкістю нагріву 10 К/год, витримка протягом 48 годин при цій температурі. Подальший нагрів до 1270 К та витримка протягом 4 годин. Охолодження отриманих сплавів проводили зі швидкістю 20 К/год до 770 (670) К, витримували зразки при цій температурі протягом 300 годин, після чого гартували взірці в у насичений водний розчин натрій хлориду. Цей режим синтезу дозволяв уникнути вибухів ампул при синтезі через високий тиск парів сірки.

Синтез зразків систем  $\text{Ga}_2\text{S}_3 - \text{In}_2\text{S}_3 - \text{La}(\text{Pr, Ho, Er, Tm, Yb})_2\text{S}_3$  проводився за таким режимом: нагрівання шихти з швидкістю 10 К/год до 400 К, витримка 48 годин; нагрівання з швидкістю 10 К/год до температури 720 К, витримка 48 годин; нагрівання до максимальної температури 1420 К, витримка 2 години; охолодження з швидкістю 20 К/год до 770 К, відпал зразків при 770 К протягом 500 годин, після чого проводили гартування взірців у насичений розчин натрій хлориду.

Зразки системи  $\text{Ga}_2\text{S}_3 - \text{La}_2\text{S}_3 - \text{CuI}$  синтезували наступним чином: нагрів шихти до 670 K зі швидкістю 10 K/год, витримка 48 годин; нагрів до температури 720 K зі швидкістю 10 K/год, витримка 48 годин; нагрів до максимальної температури 1070 K, витримка 48 години; охолодження до температури 770 K зі швидкістю 20 K/год та проводили гомогенізуючий відпал протягом 300 годин при цій температурі для встановлення рівноважного стану синтезованого сплаву.

Зразки системи  $\text{Ga}_2\text{S}_3 - \text{La}_2\text{S}_3 - \text{AgBr}$  синтезували наступним чином: нагрів шихти до 670 K зі швидкістю 10 K/год, витримка 48 годин; нагрів до температури 720 K зі швидкістю 10 K/год, витримка 48 годин; нагрів до максимальної температури 1070 K, витримка 48 години; охолодження до температури 670 K зі швидкістю 20 K/год та гомогенізуючий відпал протягом 300 годин при цій температурі для встановлення рівноважного стану синтезованих сплавів.

## 2.2. Отримання стекол

Скло – це аморфні тіла, одержані при переохолодженні розплаву, незалежно від хімічного складу та температурної області застигання. Вони володіють властивостями механічно твердих тіл, а процес переходу із рідкого стану в склоподібний є оборотним. Для фаз, які володіють стійким склоподібним станом, існують криві ходу зміни швидкості утворення центрів кристалізації (ШУЦ) та швидкість росту кристалів (ШРК) (рис. 2.1).

З аналізу кривих виходить, що склоподібний стан більш стійкий для тих фаз, у яких максимуми кривих ШРК і ШУЦ знаходяться на більшій відстані та є мінімальними по висоті. Нижче температури плавлення  $T_s$  наявна метастабільна зона (I) де майже не утворюються центри кристалізації, хоча при наявності затравки можливий ріст кристалів. Коли система доведена до певного ступеня переохолодження відбувається самовільне утворення центрів кристалізації через зростання ШРК та ШУЦ. Після проходження

своїх максимумів криві ШРК та ШУЦ знову знижуються, прямуючи майже до нуля (зона II).

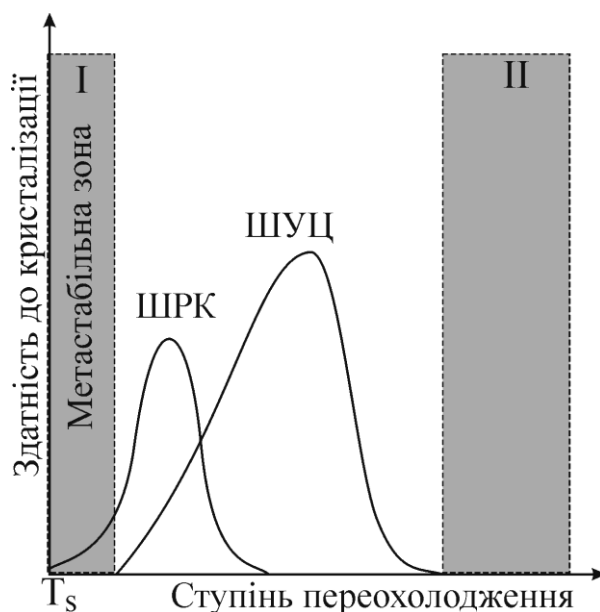


Рис. 2.1. Криві зміни швидкості утворення центрів кристалізації (ШУЦ) і швидкості росту кристалів (ШРК).

Склоподібний стан характеризується відсутністю рефлексів на дифрактограмах, наявністю термічного ефекту розм'якшення і кристалізації, після якого іде термічний ефект плавлення. Тобто скло «плавиться» в інтервалі температур. Також стекла характеризуються відсутністю області домішкової провідності. Їх провідність та фотопровідність зазнає змін при дуже великій зміні концентрації, в порівнянні із кристалічними напівпровідниками. Саме тому однією з основних переваг склоподібних напівпровідників над кристалічними напівпровідниковими речовинами є відсутність необхідності їх глибокої очистки, оскільки сторонні домішки починають впливати лише при їх значних концентраціях, що суттєво впливає на вартість отриманих матеріалів на основі склоподібних речовин.

Синтез склоподібних напівпровідників відбувається в наступній послідовності. Після наважування простих речовин у відповідних

співвідношеннях, їх завантажують в кварцові ампули з наступним вакуумуванням і запаюванням. Режим синтезу повинен включати витримку кварцових ампул з шихтою при температурі плавлення найбільш тугоплавкого компонента протягом, приблизно, 1-2 годин.

Одержання склоподібних зразків систем  $\text{Ga}_2\text{S}_3 - \text{La}_2\text{S}_3 - \text{A}^{\text{I}}\text{Y}$ , де  $\text{A}^{\text{I}} - \text{Cu, Ag}$ ;  $\text{Y} - \text{Cl, Br, I}$  здійснювали у два етапи. Перший етап приготування сплаву необхідного складу. Для цього підвищували температуру до 670 K зі швидкістю 10 K/год, відпал при цій температурі протягом 48 годин. Нагрів до 770 K зі швидкістю 10 K/год, відпал протягом 48 годин при вказаній температурі. Підвищення температури до 1000-1100 K, залежно від складів зразків, зі швидкістю 10 K/год, витримка 3 години та наступне охолодження в режимі вимкненої печі. На наступному етапі власне відбувалося отримання скла. Для цього одержані зразки перетирали до стану порошку в агатовій ступці, загрузали порошок у кварцові ампули зі сферичним дном діаметром 10 мм та перешийкою шириною 3-5 мм. Відкачували контейнери до тиску  $1,33 \times 10^{-2}$  Па та запаювали. Далі нагрівали з швидкістю 40 K/год до температури 1370 K. При цій температурі (1370 K) витримували 3 години та гартували зразки у насичений водний розчин натрій хлориду з подрібненим льодом. В результаті отримували склоподібні зразки, коричнево-червоного кольору, прозорі. Відтінок забарвлення змінювався залежно від складу шихти зразка. Наприклад, при введенні Празеодиму, отримувалися темніші зразки ніж безпосередньо з Лантаном. Атоми галогенів суттєво не впливали на зміну кольору зразків.

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

### **2.3.1. Диференційно-термічний аналіз**

Вихідні бінарні сполуки, проміжні фази, а також стекла досліджували за допомогою методів диференційно-термічного аналізу (ДТА) [180]. Диференційно-термічний аналіз проводився на установці, що складається з печі із регульованого нагріву «Термодент», двохкоординатного самописця

H307-1 і блоку підсилення Pt/Pt-Rh термопари. Маса досліджуваної речовини становила 0,8 – 1 г. Досліджувані взірці, реперні речовини, а також еталон завантажували в контейнери Степанова, вакуумували до залишкового тиску  $1,33 \times 10^{-2}$  Па та герметизували на киснево-газовому пальнику. Реперними речовинами служили Cu, NaCl, Sb, Ge, Sn, Cd. За еталон використовували  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , який попередньо прожарювали при температурі 1270 К протягом 10 годин. Нагрівання печі здійснювали зі швидкістю 10 К/хв, охолодження – в інерційному режимі. Максимальна температура нагрівання зразків 1230 К.

### 2.3.2. Рентгенівські методи дослідження

Існує два види рентгенівських методів дослідження: рентгенофазовий аналіз (РФА) та рентгеноструктурний аналіз (РСА). Рентгенівський фазовий аналіз – це метод, що використовується при встановленні фазових рівноваг та побутові ізотермічних перерізів. Він базується на відбитті кристалічними речовинами рентгенівських променів, а також це аналіз зразків між теоретично розрахованими та отриманими порошкограмами сполук. Рентгеноструктурний аналіз – це метод, який допомагає встановити координати атомів, їх теплові параметри у кристалічній решітці.

Рентгенограми отримували на дифрактометрі ДРОН 4-13 ( $\text{CuK}\alpha$  – випромінювання), зйомка в інтервалі кутів  $10 \leq 2\theta \leq 70$ , час експозиції у кожній точці 4 с [181]. Перед проведенням РФА зразки розтирали до стану порошку в агатовій ступці, наносили тонким шаром гліцерин або вазелін на кювету круглої форми, а потім насипали досліджуваний зразок. Обробку отриманих результатів проводили за допомогою пакету програм PDWin 2.0 [182]. Отримані дані порівнювали з теоретичними дифрактограмами відомих сполук, побудованими з допомогою програми POWDER CELL-2.4 [183]. Обрахунок періодів елементарних комірок проводили з використанням пакетів програм: PDWin 2.0, POWDER CELL-2.4.

Розрахунок кристалічних структур методом порошку проводили використовуючи пакет програм WinCSD [184]. Дифрактограми отримували

на дифрактометрі ДРОН 4-13 (крок зйомки  $0,05^\circ$ , час засвітки 20 сек). При визначенні кристалічних структур розраховувались теоретичні інтенсивності рефлексів, уточнювались координати атомів, зайнятість ПСТ, а також ізотропні температурні поправки. Вміст атомів у статистичних сумішах та дефектних положень для досягнення електронейтральності сполук був зафіксований, як близькій до обрахованого. Достовірність моделі перевіряли за значеннями  $R$ -факторів ( $R_1$ ,  $R_p$ ,  $R_{wp}$ ). Структура вважається правильно обрахованою, а значення  $PCA$  достовірними, якщо фактор  $R_1$  менше 0,10 [185].

При дослідженні структур сполук методом монокристалу, він вибирався із полікристалічного зразка, прикріплювався на гоніометричну голівку за допомогою скляного капіляру. Зйомка масивів проводилась на монокристальному дифрактометрі КМ-4 з камерою CCD (MoK $\alpha$ -випромінювання, графітовий монохроматор). Збір та запис експериментальних даних проводився на жорсткий диск окремим файлом.

Дослідження кристалічної структури методом монокристалу складається із декількох етапів [186]:

- 1) встановлення якості монокристалу, дифракційного класу, періодів кристалічної ґратки;
- 2) отримання моделі кристалічної структури за допомогою методу Патерсона [187] та її уточнення за допомогою програми SHELXL-2018 [188];
- 3) розрахунок електронної густини на основі різницевого синтезу Фур'є;
- 4) встановлення координат та теплових параметрів всіх атомів у анізотропному наближенні за допомогою методу найменших квадратів.

Правильність вибраної моделі перевірялась за значеннями  $R$ -факторів ( $R_1$ ,  $wR_2$ ). При значенні фактора розбіжності менше 0,08 (для  $I > 2\sigma(I)$ ) та задовільних теплових параметрах модель структури вважали задовільною.

### **2.3.3. Локальний рентгеноспектральний аналіз**

З допомогою локального рентгеноспектрального аналізу можна визначити якісний та кількісний склад у дуже малих об'ємах. Для перевірки хімічного складу монокристалів тетрарних фаз  $\text{Ga}_{2,78}\text{In}_{3,88}\text{Y}_{3,35}\text{S}_{15}$ ,  $\text{Ga}_{2,98}\text{In}_{2,66}\text{Er}_{4,37}\text{S}_{15}$ ,  $\text{Ga}_{3,37}\text{In}_{1,26}\text{Tm}_{5,37}\text{S}_{15}$ ,  $\text{Ga}_{3,46}\text{In}_{1,58}\text{Yb}_{4,96}\text{S}_{15}$  відбирались їх кристали з просинтезованих полікристалічних зразків. Якісний та кількісний склад визначався за допомогою обладнання «EDAX» компанії «Siemens» та відповідною методикою. Локальний рентгеноспектральний аналіз було проведено в місті Вроцлаві, в Інституті низьких температур і структурних досліджень ПАН, Польща.

## **2.4. Дослідження оптичних властивостей стекол**

### **2.4.1. Дослідження спектрів поглинання зразків**

Дослідження спектрів оптичного поглинання проводилось на базі монохроматора МДР-206 із використанням кремнієвого фотоприймача при кімнатній температурі. Схема установки представлена на рис. 2.2. Зразки вирізались у вигляді плоскопаралельних пластин товщиною 1,5 мм, після чого стекла полірувались алмазною пастою, із зернистістю  $\sim 1$  мкм. Через фокусуючий коліматор з лампи розжарення світло надходило в монохроматор МДР-206. Із вихідної щілини монохроматора промінь фокусувався дзеркальним конденсором та попадав на зразок, потім аналоговий сигнал фіксувався фотоприймачем.

Аналоговий сигнал перетворювався на цифровий за допомогою АЦП перетворювача, опрацьовувався програмою «Монохроматор» та зображався на моніторі комп'ютера.

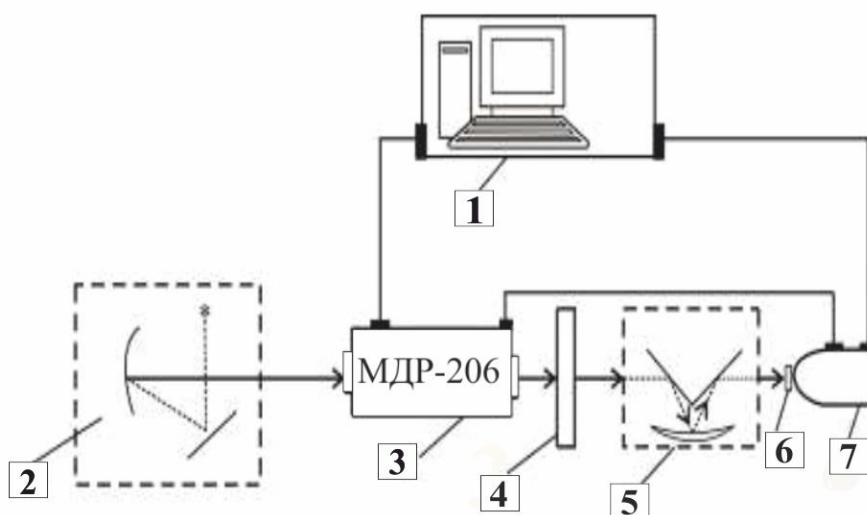


Рис. 2.2. Схема приладу на базі монохроматора МДР-206 для дослідження спектрів оптичного поглинання: 1 – комп’ютер; 2 – лампа розжарення із фокусуєчим коліматором; 3 – монохроматор МДР-206; 4 – модулятор; 5 – дзеркальний конденсор; 6 – зразок; 7 – фотоприймач.

Коефіцієнти поглинання монокристалів визначалися за допомогою монохроматора МДР-206. У спектральному діапазоні 5000-10000 Å використовувались кремнієві фотоприймачі, в діапазоні 10000-20000 Å – приймачі на основі PbS.



### РОЗДІЛ 3. РЕЗУЛЬТАТИ ЕКСПЕРИМЕНТУ

#### 3.1. Фазові рівноваги в квазіпотрійній системі $\text{Cu}_2\text{S} - \text{In}_2\text{S}_3 - \text{CuI}$

##### 3.1.1. Система $\text{In}_2\text{S}_3 - \text{CuI}$

Оскільки в літературі відсутні дані по дослідженню фазових рівноваг в системі  $\text{In}_2\text{S}_3 - \text{CuI}$ , то вивчення квазіпотрійної системи  $\text{Cu}_2\text{S} - \text{In}_2\text{S}_3 - \text{CuI}$  розпочали саме з неї. Діаграма стану побудована за результатами рентгенофазового та диференційно-термічного аналізів (рис. 3.1) [189].

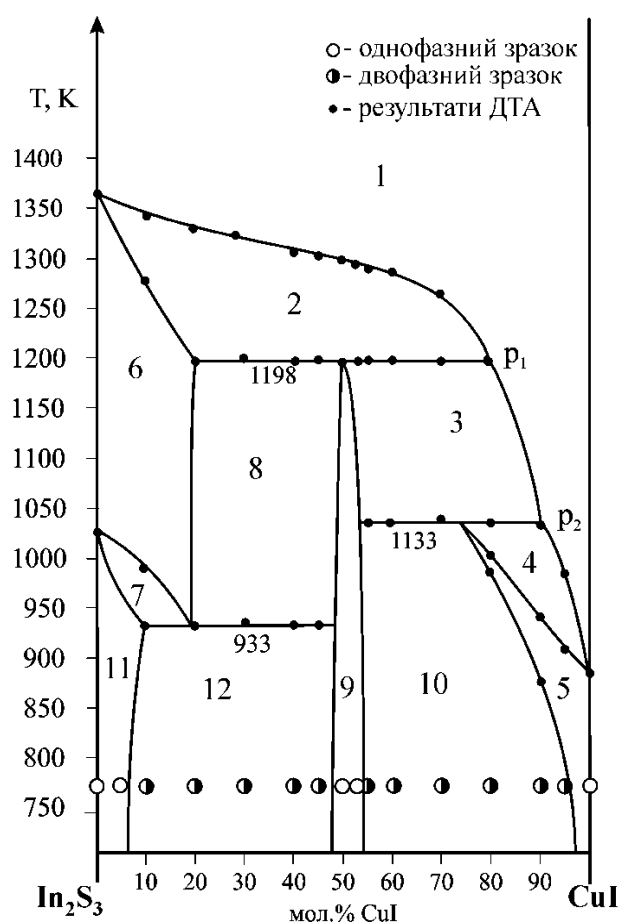


Рис. 3.1. Діаграма стану системи  $\text{In}_2\text{S}_3 - \text{CuI}$ : 1 – L, 2 – L +  $\delta$ , 3 – L +  $\epsilon$ , 4 – L +  $\eta$ , 5 –  $\eta$ , 6 –  $\delta$ , 7 –  $\delta + \delta'$ , 8 –  $\delta + \epsilon$ , 9 –  $\epsilon$ , 10 –  $\epsilon + \eta$ , 11 –  $\delta'$ , 12 –  $\delta' + \epsilon$ , де  $\delta$  – тверді розчини на основі BTM- $\text{In}_2\text{S}_3$ ,  $\delta'$  – тверді розчини на основі НТМ- $\text{In}_2\text{S}_3$ ,  $\epsilon$  – тверді розчини на основі  $\text{CuIn}_2\text{S}_3\text{I}$ ,  $\eta$  – тверді розчини на основі BTM- $\text{CuI}$ .

За результатами РФА в досліджуваній системі встановлено утворення халькогенгалогеніду  $\text{CuIn}_2\text{S}_3\text{I}$  при співвідношенні компонентів  $\text{In}_2\text{S}_3:\text{CuI}=1:1$ .

Отримана дифрактограма була проіндексована в кубічній сингонії з параметрами решітки  $a = 5,8013(1) \text{ \AA}$  (рис. 3.2). Сполука володіє областю гомогенності, яка при температурі відпалу 770 К становить 48–54 мол. % CuI при зміні параметрів комірки від  $a = 5,8005(1) \text{ \AA}$  для 45 мол. % CuI до  $a = 5,8044(2) \text{ \AA}$  для 55 мол. % CuI. Халькогенгалогенід утворюється при 1198 К при взаємодії  $L_{p1} + \delta \leftrightarrow \varepsilon$ , де  $\delta$  – тверді розчини на основі ВТМ- $\text{In}_2\text{S}_3$ ,  $\varepsilon$  – тверді розчини на основі  $\text{CuIn}_2\text{S}_3\text{I}$ . Нонваріантний процес  $L_{p2} + \varepsilon \leftrightarrow \eta$  відбувається при 1133 К, при зміні протяжності  $\eta$  – твердих розчинів на основі ВТМ-CuI від 25 мол.% до 5 мол.%  $\text{In}_2\text{S}_3$  при зниженні температури від 1133 К до 770 К.

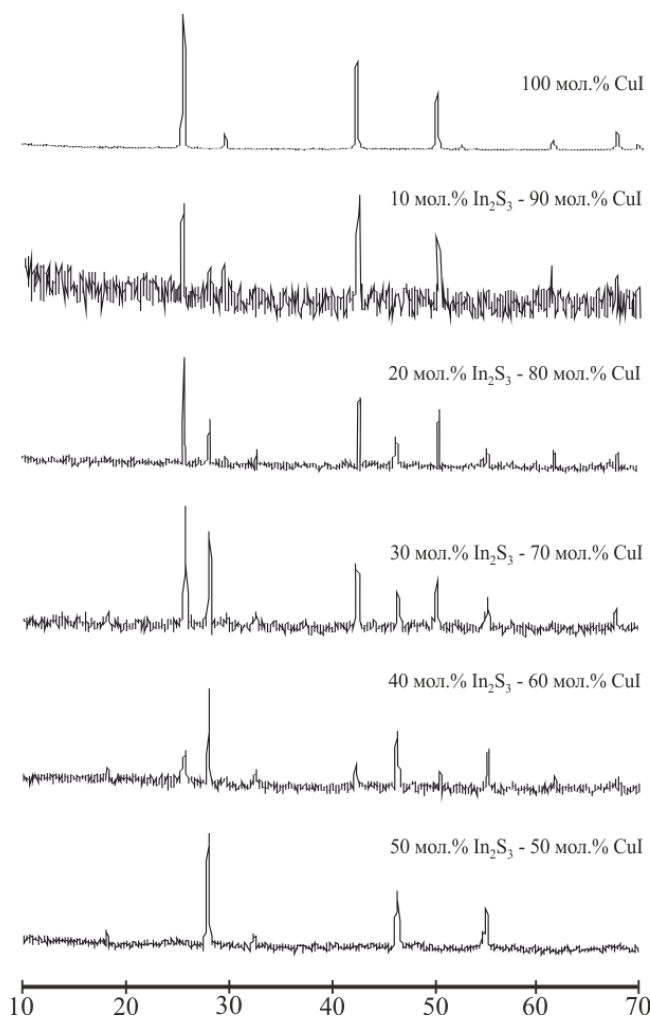


Рис. 3.2. Дифрактограми окремих зразків системи CuI –  $\text{In}_2\text{S}_3$  відпалених при 770 К.

Бінарна сполука  $\text{In}_2\text{S}_3$  плавиться конгруентно при 1354 К, в сполуці має місце поліморфне перетворення  $\delta\text{-In}_2\text{S}_3 \leftrightarrow \delta'\text{-In}_2\text{S}_3$  при 1025 К, що співпадає з даними роботи [49]. В системі проходить евтектоїдний розпад при 933 К  $\delta$ -твердих розчинів (поле 6) на тверді розчини з тетрагональною структурою (поле 11) та тверді розчини на основі халькогенгалогеніду  $\text{CuIn}_2\text{S}_3\text{I}$  (поле 9).  $\delta'$ -Граничні тверді розчини при 770 К простягаються до 7 мол.% другого компоненту. Параметри ґратки змінюються від  $a=7,6174(2)$  Å,  $c=32,331(2)$  Å для  $\text{In}_2\text{S}_3$ , що узгоджується із [76-78], до  $a=7,6203(1)$  Å,  $c=32,337(3)$  Å для зразка 90 мол. %  $\text{In}_2\text{S}_3$  – 10 мол. %  $\text{CuI}$ , пр. гр.  $I-4/amd$ . При температурі відпалу ВТМ- $\text{CuI}$  була проіндексована в кубічній структурі, структурний тип галіту, пр.гр.  $Fm-3m$ , з параметрами комірки  $a = 6,1512(3)$  Å. На рис. 3.2 показані експериментальні дифрактограми зразків в межах 50–100 мол. %  $\text{CuI}$ , на яких видно відбиття обох фаз  $\epsilon$  та  $\eta$ .

Сполука  $\text{CuIn}_2\text{S}_3\text{I}$  була отримана вперше, але вона належить до вже відомої групи тетрарних сполук  $A^I\text{B}_2\text{X}_3\text{Y}$ , де  $A^I$  – атом Купруму або Аргентуму; В – Індію; Х – атом халькогену; Y – атом галогену, описаних в літературі [150,151], частина з яких кристалізується в структурі дефектної цинкової обманки, як  $\text{CuIn}_2\text{Se}_3\text{I}$ ,  $\text{CuIn}_2\text{Te}_3\text{Cl}$ ,  $\text{CuIn}_2\text{Te}_3\text{Br}$ ,  $\text{CuIn}_2\text{Te}_3\text{I}$ ,  $\text{AgIn}_2\text{Se}_3\text{I}$ ,  $\text{AgIn}_2\text{Te}_3\text{I}$ . Отримати якісну дифрактограму для обрахунку структури  $\text{CuIn}_2\text{S}_3\text{I}$  методом порошку не вдалося. Детальніше про структури тетрарних сполук типу  $A^I\text{B}_2\text{X}_3\text{Y}$  буде іти в розділах 3.4.3, 4.1.

### 3.1.2. Система $\text{CuInS}_2$ – $\text{CuI}$

Виходячи з отриманих даних рентгенофазового та диференційно-термічного аналізів була побудована діаграма стану системи  $\text{CuInS}_2$  –  $\text{CuI}$  (рис. 3.3) [189]. Крива ліквідусу складається з ділянок кристалізації  $\alpha$ -твердих розчинів на основі ВТМ- $\text{CuInS}_2$ ,  $\beta$ -твердих розчинів на основі 2-ВТМ- $\text{CuInS}_2$ ,  $\gamma$ -твердих розчинів на основі НТМ- $\text{CuInS}_2$  та  $\eta$ -твердих розчинів на основі ВТМ- $\text{CuI}$ . В системі відбуваються нонваріантні метатектичні перетворення  $\alpha \leftrightarrow \text{Lm}_1 + \beta$  при 1258 К та  $\beta \leftrightarrow \text{Lm}_2 + \gamma$  при 1233

К. Існування їх пояснюється двома поліморфними перетвореннями в  $\text{CuInS}_2$  при температурах 1318 К ( $\alpha \leftrightarrow \beta$ ) та 1253 К ( $\beta \leftrightarrow \gamma$ ), відповідно. В системі також має місце нонваріантна перитектична взаємодія  $\text{Lp}_4 + \gamma \leftrightarrow \eta$  (963 К), де  $\gamma$  – тверді розчини на основі НТМ- $\text{CuInS}_2$ ,  $\eta$  – тверді розчинів на основі ВТМ- $\text{CuI}$ . За даними РФА при 770 К існує тетрагональна модифікація  $\text{CuInS}_2$ , пр.гр.  $I-42d$ , з параметрами комірки  $a = 5,5234(2)$  Å,  $c = 11,329(3)$  Å, з розчинністю на її основі менше 5 мол.%  $\text{CuI}$ . Розчинність на основі  $\text{CuI}$  при температурі відпалу також менше 5 мол.%  $\text{CuInS}_2$ .

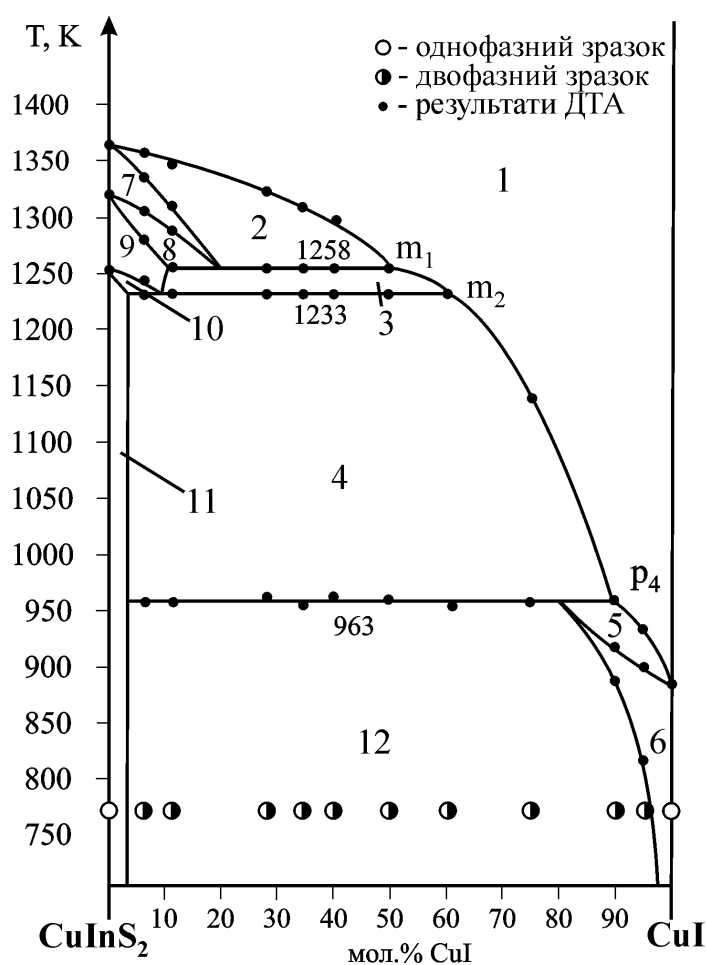


Рис. 3.3. Діаграми стану системи  $\text{CuInS}_2$  –  $\text{CuI}$ : 1 – L, 2 – L +  $\alpha$ , 3 – L +  $\beta$ , 4 – L +  $\gamma$ , 5 – L +  $\eta$ , 6 –  $\eta$ , 7 –  $\alpha$ , 8 –  $\alpha$  +  $\beta$ , 9 –  $\beta$ , 10 –  $\beta$  +  $\gamma$ , 11 –  $\gamma$ , 12 –  $\gamma$  +  $\eta$ ,  $\alpha$  – тверді розчини на основі ВТМ- $\text{CuInS}_2$ ,  $\beta$  – тверді розчини на основі ВТМ-2  $\text{CuInS}_2$ ,  $\gamma$  – тверді розчини на основі НТМ- $\text{CuInS}_2$ ,  $\eta$  – тверді розчини на основі ВТМ- $\text{CuI}$ .

### 3.1.3. Політермічний переріз $\text{CuInS}_2 - \text{CuIn}_2\text{S}_3\text{I}$

Побудований на основі результатів диференційно- термічного аналізу переріз складається з кривих кристалізації  $\alpha$ -,  $\mu$ - та  $\delta$ -твердих розчинів (рис. 3.4) [189]. Він проходить через чотири площини нонваріантних процесів при 1243 К, 1203 К, 1148 К та 1033 К. При 1243 К у досліджуваній квазіпотрійній

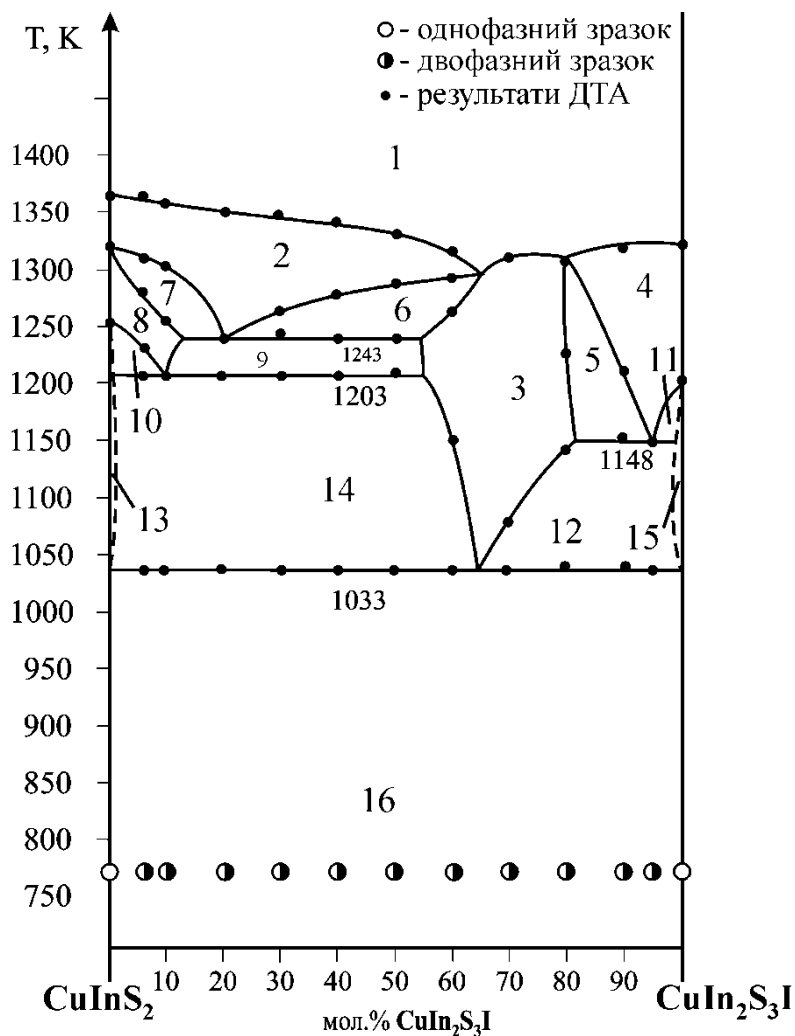


Рис. 3.4. Політермічний переріз  $\text{CuInS}_2 - \text{CuIn}_2\text{S}_3\text{I}$ : 1 – L, 2 – L +  $\alpha$ , 3 – L +  $\mu$ , 4 – L +  $\delta$ , 5 – L +  $\delta$  +  $\mu$ , 6 – L +  $\alpha$  +  $\mu$ , 7 – L +  $\alpha$  +  $\beta$ , 8 – L +  $\beta$ , 9 – L +  $\beta$  +  $\mu$ , 10 – L +  $\beta$  +  $\gamma$ , 11 – L +  $\delta$  +  $\epsilon$ , 12 – L +  $\mu$  +  $\epsilon$ , 13 – L +  $\gamma$ , 14 – L +  $\gamma$  +  $\mu$ , 15 – L +  $\epsilon$ , 16 –  $\gamma$  +  $\epsilon$ , де  $\alpha$  – тверді розчини на основі BTM- $\text{CuInS}_2$ ,  $\beta$  – тверді розчини на основі 2-BTM- $\text{CuInS}_2$ ,  $\gamma$  – тверді розчини на основі НТМ- $\text{CuInS}_2$ ,  $\delta$  – твердих розчинів на основі BTM- $\text{In}_2\text{S}_3$ ,  $\epsilon$  – тверді розчини на основі  $\text{CuIn}_2\text{S}_3\text{I}$ ,  $\mu$  – тверді розчини на основі  $\text{CuIn}_5\text{S}_8$ .

системі проходить неваріантна взаємодія  $L_{U4} + \alpha \leftrightarrow \beta + \mu$ , що завершується зникненням кристалів  $\alpha$ -твердих розчинів і через це у полі 9 сплави трьохфазні  $L + \beta + \mu$ . Разом полем 10 метатектичного моноваріантного процесу  $\beta \leftrightarrow Lm_2 + \gamma$ , вищезгаданий трьохфазний об'єм  $L + \beta + \mu$  спускається до горизонталі при 1203 К. При цій температурі у квазіпотрійній системі проходить неваріантна взаємодія  $L_{U5} + \beta \leftrightarrow \gamma + \mu$ , що завершується зникненням кристалів  $\beta$ -твердого розчину в зразках досліджуваного перерізу, саме тому у полі 14 містяться  $L$ ,  $\gamma$  і  $\mu$ -тверді розчини. Горизонтальна пряма при 1148 К відповідає неваріантному перетворенню  $L_{U3} + \delta \leftrightarrow \mu + \varepsilon$ , що завершується зникненням  $\delta$ -твердих розчинів, тому нижче 1148 К проходить моноваріантний евтектичний розпад  $L \leftrightarrow \mu + \varepsilon$  (поле 12). При 1033 К у квазіпотрійній системі відбувається взаємодія  $L_{U6} + \mu \leftrightarrow \gamma + \varepsilon$ , що є неваріантною і у синтезованих для даного перерізу зразках закінчується одночасним зникненням як рідини так і кристалів  $\mu$ -твердих розчинів. Саме тому сплави двохфазні нижче температури неваріантного процесу і містять кристали  $\gamma$ - і  $\varepsilon$ -твердих розчинів (поле 16), що добре узгоджується з даними РФА. Ця горизонталь є солідусом перерізу. Розчинність на основі НТМ- $\text{CuInS}_2$  та  $\text{CuIn}_2\text{S}_3\text{I}$  є невеликою.

### 3.1.4. Політермічний переріз $\text{CuInS}_2$ – “ $\text{Cu}_3\text{SI}$ ”

Ліквідус політермічного перерізу (рис. 3.5) [189], який побудовано за результатами диференційно-термічного аналізу, представлений відповідними кривими кристалізації  $\alpha$ - та  $\mu$ -твердих розчинів, нижче яких лежать об'єми моноваріантних взаємодій  $\alpha \leftrightarrow Lm_1 + \beta$  (поле 5, метатектична) та  $L \leftrightarrow \alpha + \mu$  (поле 4, евтектична). Вони сходяться до горизонталі, що відповідає площині неваріантної взаємодії  $L_{U1} + \alpha \leftrightarrow \beta + \mu$  (1183 К), що лежить у квазіпотрійній системі. Він закінчується зникненням кристалів  $\alpha$ -твердих розчинів в сплавах досліджуваного перерізу, саме тому нижче 1183 К сплави трьохфазні, що відповідає полю 7. Тут проходить моноваріантний евтектичний процес  $L \leftrightarrow \mu + \beta$ , що опускається до горизонталі неваріантної перитектичної взаємодії

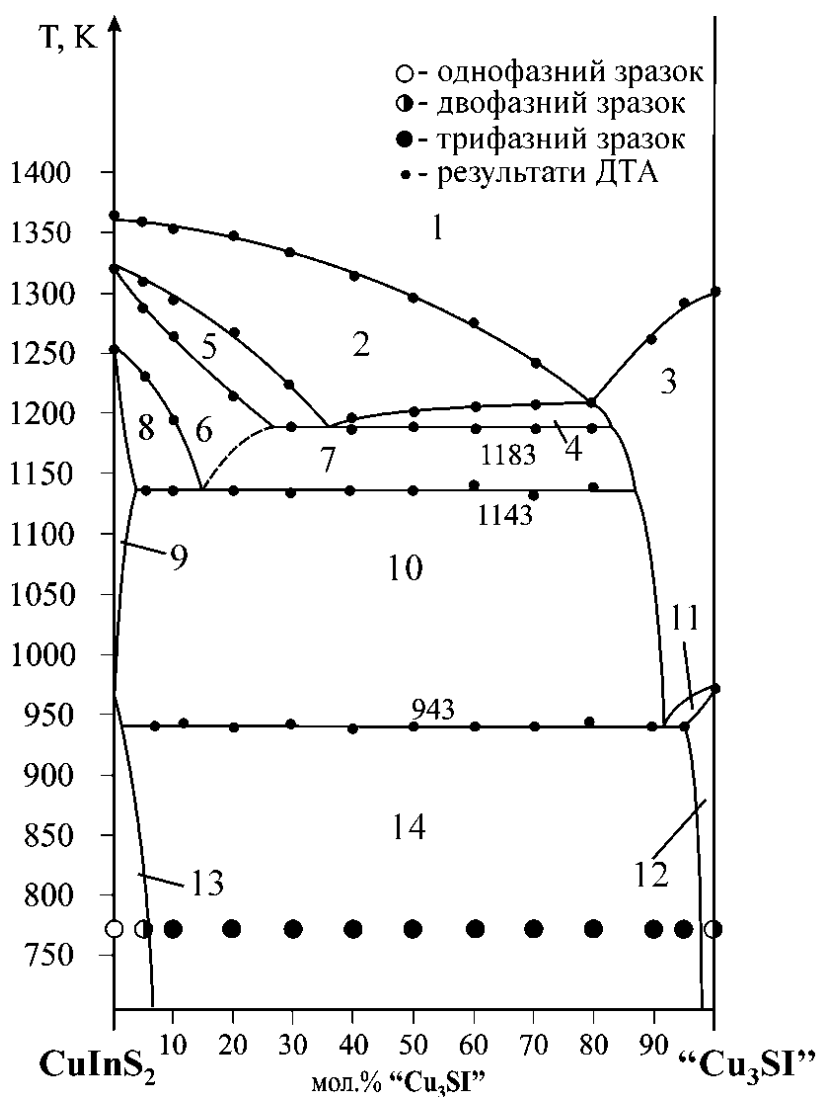


Рис. 3.5. Політермічний переріз  $\text{CuInS}_2$  – “ $\text{Cu}_3\text{SI}$ ”: 1 – L, 2 – L +  $\alpha$ , 3 – L +  $\kappa$ , 4 – L +  $\kappa$  +  $\alpha$ , 5 – L +  $\alpha$  +  $\beta$ , 6 – L +  $\beta$ , 7 – L +  $\beta$  +  $\kappa$ , 8 – L +  $\beta$  +  $\gamma$ , 9 – L +  $\gamma$ , 10 – L +  $\kappa$  +  $\gamma$ , 11 – L +  $\kappa$  +  $\eta$ , 12 –  $\kappa$  +  $\eta$ , 13 –  $\kappa$  +  $\gamma$ , 14 –  $\kappa$  +  $\eta$  +  $\gamma$ , де  $\alpha$  – тверді розчини на основі BTM- $\text{CuInS}_2$ ,  $\beta$  – тверді розчини на основі 2-BTM- $\text{CuInS}_2$ ,  $\gamma$  – тверді розчини на основі НТМ- $\text{CuInS}_2$ ,  $\eta$  – тверді розчини на основі BTM- $\text{CuI}$ ,  $\kappa$  – тверді розчини на основі BTM- $\text{Cu}_2\text{S}$ .

$\text{L}_{\text{U}2} + \beta \leftrightarrow \gamma + \kappa$  при 1143 К. До горизонталі цього процесу сходиться об’єм моноваріантного метатектичного процесу  $\beta \leftrightarrow \text{Lm}_2 + \gamma$ . Вищезазначений нонваріантний процес при 1143 К в зразках досліджуваного перерізу завершується зникненням кристалів  $\beta$ -твердих розчинів, отже зразки нижче 1143 К трьохфазні L,  $\gamma$ ,  $\kappa$  (поле 10). Це поле сходить до горизонталі

нонваріантного процесу  $L_{E2} \leftrightarrow \gamma + \eta + \kappa$  при температурі 943 К. Також до цієї горизонталі спускається поле перитектичної взаємодії  $L_{p3} + \kappa \leftrightarrow \eta$  (поле 11). Нонваріантний евтектичний процес  $L_{E2} \leftrightarrow \gamma + \eta + \kappa$  у сплавах вказаного перерізу завершується зникненням рідини, отже нижче 943 К вони містять кристали  $\kappa$ ,  $\gamma$ ,  $\eta$ -твердих розчинів, що встановлено за результатами РФА синтезованих зразків. Зразок, що відповідає складу “ $\text{Cu}_3\text{SI}$ ” є двофазним, що добре узгоджується з результатами роботи [147, 148].

### 3.1.5. Політермічний переріз $\text{CuIn}_5\text{S}_8 - \text{CuIn}_2\text{S}_3\text{I}$

На основі отриманих результатів диференційно-термічного аналізу синтезованих зразків вказаного перерізу, встановлено, що його ліквідус утворений в результаті перетину ним поверхні первинної кристалізації  $\delta$ -твердих розчинів, що утворюються на основі  $\text{BTM-In}_2\text{S}_3$  [189]. Нижче нього містяться об’єми вторинної кристалізації перитектичних процесів  $L + \delta \leftrightarrow \mu$  (поле 3) та  $L + \delta \leftrightarrow \varepsilon$  (поле 4), що проходять в інтервалі температур і сходяться до горизонталі при 1148 К. Вона лежить на площині нонваріантного процесу, що відповідає взаємодії  $L_{U3} + \delta \leftrightarrow \mu + \varepsilon$ , ( $\delta$ -тверді розчини на основі  $\text{BTM-In}_2\text{S}_3$ ,  $\varepsilon$ -тверді розчини на основі  $\text{CuIn}_2\text{S}_3\text{I}$ ,  $\mu$ -тверді розчини на основі  $\text{CuIn}_5\text{S}_8$ ). Він проходить із зникненням і рідини та кристалів  $\delta$ -твердого розчину, отже сплави нижче 1148 К є двофазні і містять кристали  $\mu$  та  $\varepsilon$ -твердих розчинів (поле 9), що встановлено за результатами рентгенофазового аналізу синтезованих зразків. Тернарна сполука  $\text{CuIn}_5\text{S}_8$  проіндексована в кубічній сингонії, пр.гр.  $Fd\bar{3}m$ , з параметром комірки  $a = 10,6871(6)$  Å. Протяжність твердих розчинів на її основі при температурі відпалу становить 7 мол.%  $\text{CuIn}_2\text{S}_3\text{I}$  при зміні параметрів комірки  $a = 10,6882(3)$  Å для зразка складу 90 мол.%  $\text{CuIn}_5\text{S}_8 - 10$  мол.%  $\text{CuIn}_2\text{S}_3\text{I}$ . Розчинність на основі тетравної сполуки  $\text{CuIn}_2\text{S}_3\text{I}$  складає менше 5 мол.% (рис. 3.6).



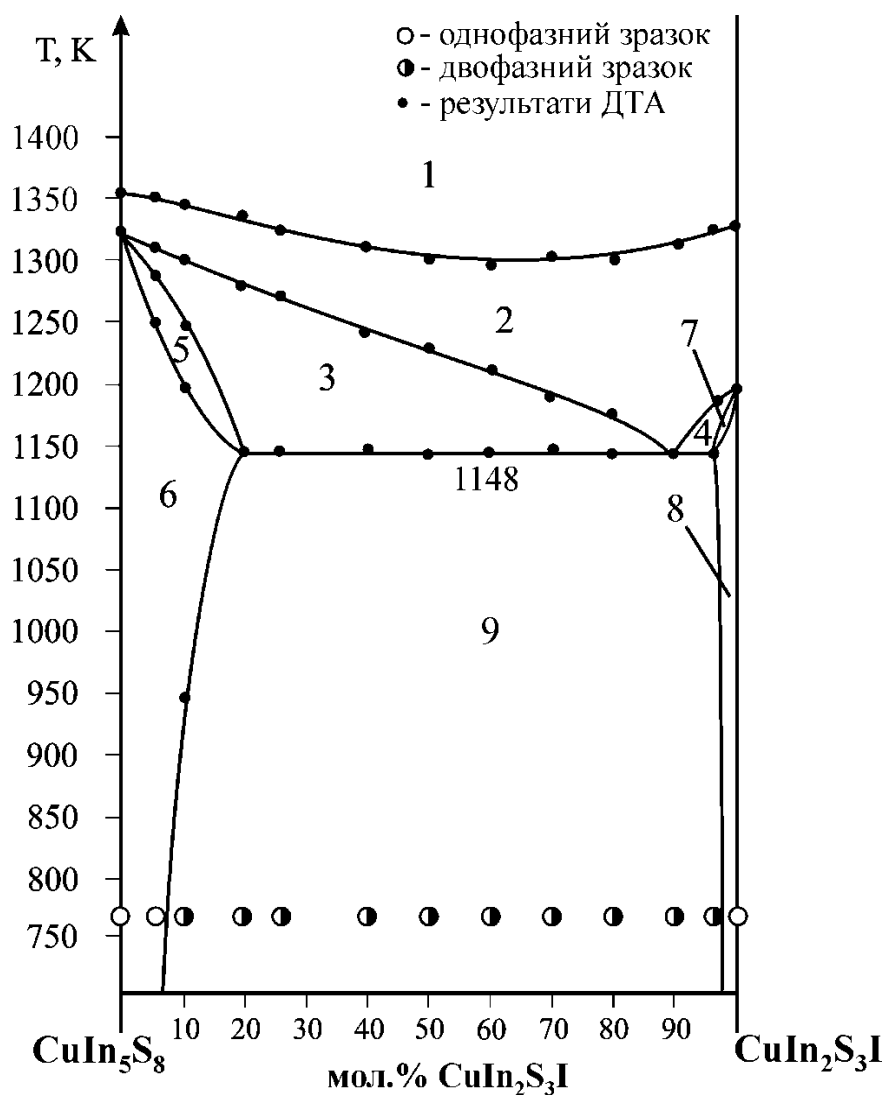


Рис. 3.6. Політермічний переріз  $\text{CuIn}_5\text{S}_8 - \text{CuIn}_2\text{S}_3\text{I}$ : 1 – L, 2 – L +  $\delta$ , 3 – L +  $\delta$  +  $\mu$ , 4 – L +  $\delta$  +  $\epsilon$ , 5 –  $\delta$  +  $\mu$ , 6 –  $\mu$ , 7 –  $\delta$  +  $\epsilon$ , 8 –  $\epsilon$ , 9 –  $\mu$  +  $\epsilon$ , де  $\delta$  – тверді розчини на основі  $\text{BTM-In}_2\text{S}_3$ ,  $\epsilon$  – тверді розчини на основі  $\text{CuIn}_2\text{S}_3\text{I}$ ,  $\mu$  – тверді розчини на основі  $\text{CuIn}_5\text{S}_8$ .

### 3.1.6. Ізотермічний переріз квазіпотрійної системи $\text{Cu}_2\text{S} - \text{In}_2\text{S}_3 - \text{CuI}$ при 770 К

Підсумовуючи всі отримані результати РФА по дослідженню чотирьох перерізів та окремих зразків досліджуваної квазіпотрійної системи, побудовано ізотермічний переріз при 770 К (рис. 3.7, 3.8) [189, 190]. Встановлено, що в системі існують  $\kappa$ -тверді розчини на основі  $\text{BTM-Cu}_2\text{S}$  з кубічною структурою, пр. гр.  $Fm-3m$ . Також підтверджене існування  $\eta$ -

твердих розчинів на основі BTM-CuI, пр. гр. *Fm-3m*, великої протяжності (49 мол.%) вздовж системи  $\text{Cu}_2\text{S}$  – CuI, що було встановлено авторами [147, 148] та перевірялося нами. В область концентраційного трикутника ці тверді розчини не поширюються. В системі

зафіксоване існування тетрарної сполуки  $\text{CuIn}_2\text{S}_3\text{I}$  з кубічною структурою.

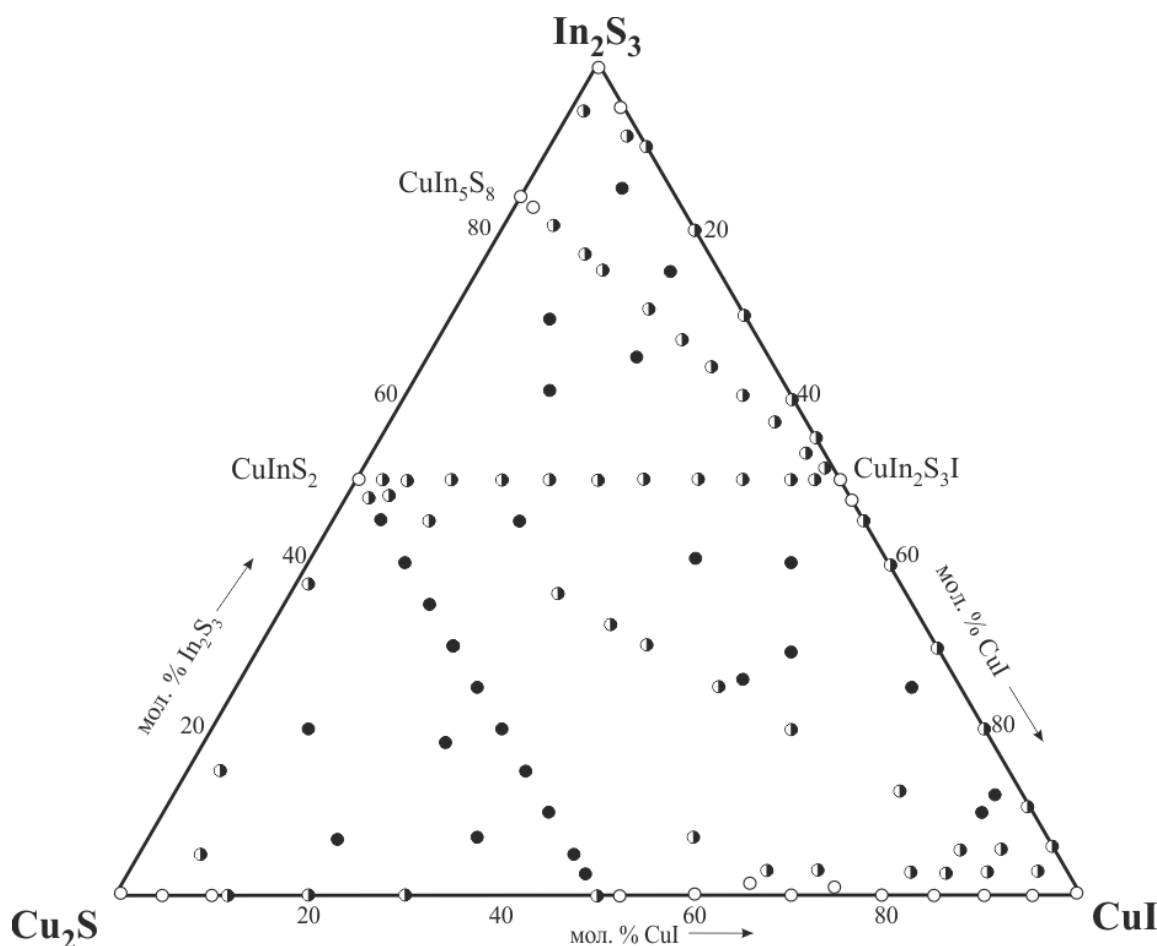


Рис. 3.7. Хімічний і фазовий склад зразків системи  $\text{Cu}_2\text{S}$  –  $\text{In}_2\text{S}_3$  – CuI при 770 К.

Оскільки не вдалося отримати якісної дифрактограми, кристалічна структура методом порошку не була обрахована. Вдалося лише проіндексувати дифрактограму в кубічній сингонії, структура типу дефектного ZnS. Протяжність  $\epsilon$ -твердих розчинів на її основі складає 48–54 мол. % CuI в системі  $\text{In}_2\text{S}_3$  – CuI. Вони практично не поширюються в концентраційний трикутник. Протяжність  $\delta'$ -твердих розчинів на основі  $\text{In}_2\text{S}_3$ , пр. гр. *I-4<sub>1</sub>/amd*

становить 7 мол.% в системі  $\text{In}_2\text{S}_3 - \text{CuI}$ , в концентраційну область трикутника вони не поширюються. Протяжність  $\mu$ -твердих розчинів на основі  $\text{CuIn}_5\text{S}_8$ , пр. гр.  $Fd3m$ , становить 7 мол.% по перерізу  $\text{CuIn}_5\text{S}_8 - \text{CuIn}_2\text{S}_3\text{I}$ , протяжність  $\gamma$ -твердих розчинів на основі  $\text{HTM-CuInS}_2$ , пр. гр.  $I-42d$ , незначна, до 5 мол.%. Ці однофазні області розділені двофазними рівновагами:  $\kappa - \gamma$ ,  $\gamma - \eta$ ,  $\gamma - \epsilon$ ,  $\mu - \epsilon$ ,  $\gamma - \mu$ ,  $\mu - \delta'$ ,  $\delta' - \epsilon$ ,  $\epsilon - \eta$ ,  $\kappa - \eta$ , серед яких найширшою є рівновага між  $\gamma$  і  $\eta$  твердими розчинами, через велику область існування  $\eta$  твердих розчинів. Вищевказані рівноваги окреслюють відповідні чотири трьохфазні області (рис. 3.8).

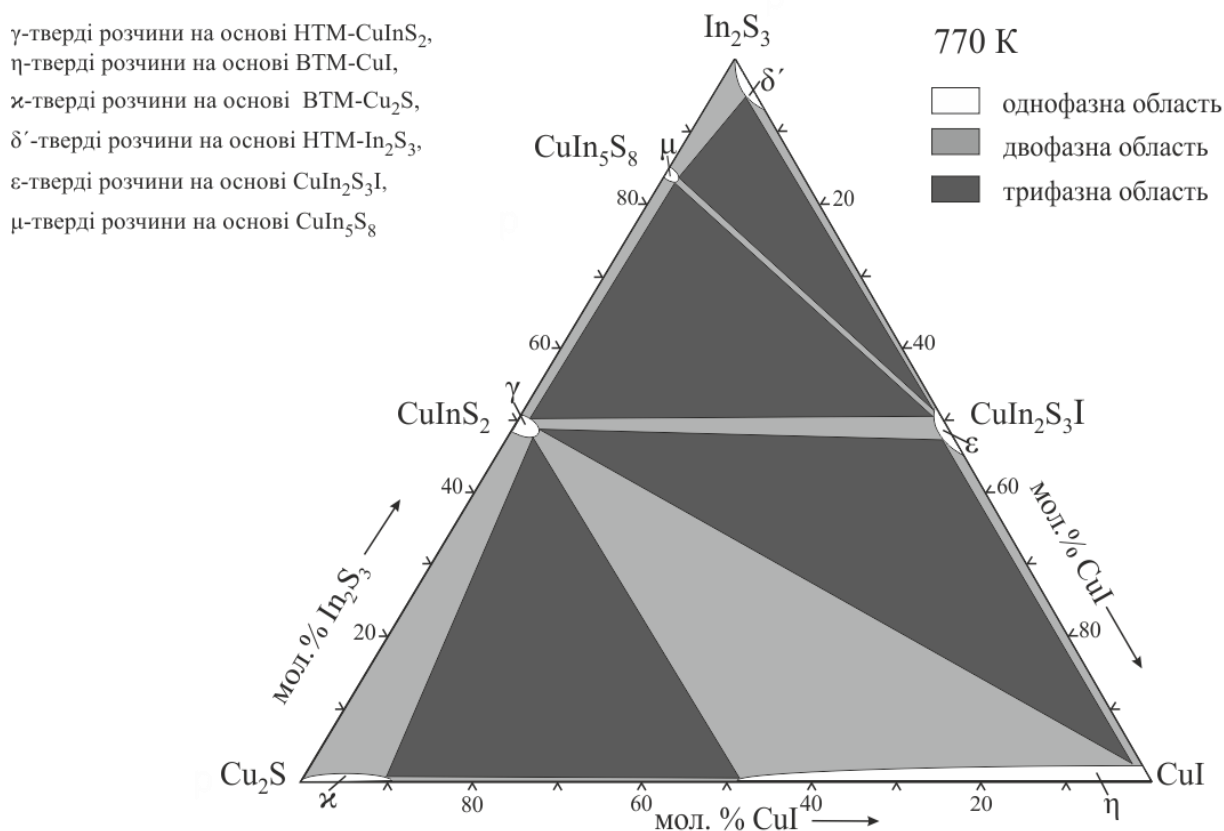


Рис. 3.8. Ізотермічний переріз квазіпотрійної системи  $\text{Cu}_2\text{S} - \text{In}_2\text{S}_3 - \text{CuI}$  при 770 К.

### 3.1.7. Проекція поверхні ліквідусу квазіпотрійної системи $\text{Cu}_2\text{S} - \text{In}_2\text{S}_3 - \text{CuI}$

Враховуючи всі отримані результати була побудована проекція поверхні ліквідусу. Використовували власні результати дослідження двох

діаграм стану  $\text{In}_2\text{S}_3 - \text{CuI}$ ,  $\text{CuInS}_2 - \text{CuI}$  та трьох політермічних перерізів  $\text{CuIn}_5\text{S}_8 - \text{CuIn}_2\text{S}_3\text{I}$ ,  $\text{CuInS}_2 - \text{CuIn}_2\text{S}_3\text{I}$ ,  $\text{CuInS}_2 - \text{“Cu}_3\text{SI”}$  (рис. 3.9), таблиця 3.1 [189]. Крім того, використовували літературні дані по дослідженню обмежуючих квазібінарних систем  $\text{Cu}_2\text{S} - \text{In}_2\text{S}_3$  [132] та  $\text{Cu}_2\text{S} - \text{CuI}$  [147, 148].

Проекція поверхні ліквідусу складається із областей первинної кристалізації  $\kappa$ -твердих розчинів на основі BTM- $\text{Cu}_2\text{S}$  ( $e_2U_1U_2E_2p_3\text{Cu}_2\text{Se}_2$ ),  $\alpha$ -твердих розчинів на основі BTM- $\text{CuInS}_2$  ( $e_2U_1m_1U_4e_1\text{CuInS}_2e_2$ ),  $\mu$ -твердих розчинів на основі  $\text{CuIn}_5\text{S}_8$  ( $e_1U_4U_5U_6U_3\text{CuIn}_5\text{S}_8p_5e_1$ ),  $\delta$ -твердих розчинів на основі BTM- $\text{In}_2\text{S}_3$  ( $p_5U_3p_1\text{In}_2\text{S}_3p_5$ ),  $\varepsilon$ -твердих розчинів на основі тетрарної сполуки  $\text{CuIn}_2\text{S}_3\text{I}$  ( $p_1U_3U_6E_1p_2p_1$ ),  $\eta$ -твердих розчинів на основі BTM- $\text{CuI}$  ( $p_2E_1p_4E_2p_3\text{CuIp}_2$ ),  $\beta$ -твердих розчинів на основі 2-BTM- $\text{CuInS}_2$  ( $m_1U_4U_5m_2U_2U_1m_1$ ) та  $\gamma$ -твердих розчинів на основі HTM- $\text{CuInS}_2$  ( $m_2U_5U_6E_1p_4E_2U_2m_2$ ). Ці області розділені 18 моноваріантними кривими та 17 нонваріантними точками.

Система  $\text{CuInS}_2 - \text{CuI}$  є квазібінарною і розбиває досліджувану квазіпотрійну систему на дві підсистеми  $\text{Cu}_2\text{S} - \text{CuInS}_2 - \text{CuI}$  та  $\text{CuInS}_2 - \text{In}_2\text{S}_3 - \text{CuI}$ . Для спрощення сприймання тексту, після позначень твердих розчинів в дужках вказуються формули сполук та їх поліморфних модифікацій на основі яких вони існують. У першій підсистемі відбувається три нонваріантних процеси (табл. 3.1). Перший  $L_{U_1} + \alpha(\text{BTM-CuInS}_2) \leftrightarrow \beta(\text{BTM-2-CuInS}_2) + \kappa(\text{BTM-Cu}_2\text{S})$ , що відбувається при температурі 1183 К. До точки  $U_1$  сходяться криві моноваріантних процесів: евтектичного  $L_{e_2-U_1} \leftrightarrow \kappa(\text{BTM-Cu}_2\text{S}) + \alpha(\text{BTM-CuInS}_2)$  та метатектичного  $\alpha(\text{BTM-CuInS}_2) \leftrightarrow \beta(\text{BTM-2-CuInS}_2) + L_{m_1-U_1}$ . Другий нонваріантний процес  $L_{U_2} + \beta(\text{BTM-2-CuInS}_2) \leftrightarrow \kappa(\text{BTM-Cu}_2\text{S}) + \gamma(\text{HTM-CuInS}_2)$  проходить на площини при 1143 К. До точки  $U_2$  сходяться моноваріантні криві евтектичного процесу  $L_{U_1-U_2} \leftrightarrow \beta(\text{BTM-2-CuInS}_2) + \kappa(\text{BTM-Cu}_2\text{S})$  та метатектичного  $\beta(\text{BTM-2-CuInS}_2) \leftrightarrow \gamma(\text{HTM-CuInS}_2) + L_{m_2-U_2}$ . Точка  $E_2$  лежить на площині третього нонваріантного процесу  $L_{E_2} \leftrightarrow \gamma(\text{HTM-CuInS}_2) + \eta(\text{BTM-CuI}) + \kappa(\text{BTM-Cu}_2\text{S})$ , що проходить при температурі 943 К. До точки  $E_2$  сходяться моноваріантні криві, що

відповідають евтектичному  $L_{U2-E2} \leftrightarrow \gamma(\text{HTM-CuInS}_2) + \kappa(\text{BTM-Cu}_2\text{S})$ , перитектичному процесам  $L_{p4-E2} \leftrightarrow \eta(\text{BTM-CuI}) + \gamma(\text{HTM-CuInS}_2)$  та ще одному перитектичному  $L_{p3-E2} + \kappa(\text{BTM-Cu}_2\text{S}) \leftrightarrow \eta(\text{BTM-CuI})$  процесам.

У підсистемі  $\text{CuInS}_2 - \text{In}_2\text{S}_3 - \text{CuI}$  відбувається нонваріантний перитектичний процес  $L_{U4} + \alpha(\text{BTM-CuInS}_2) \leftrightarrow \beta(\text{BTM-2-CuInS}_2) + \mu(\text{CuIn}_5\text{S}_8)$ , що проходить при 1243 К.

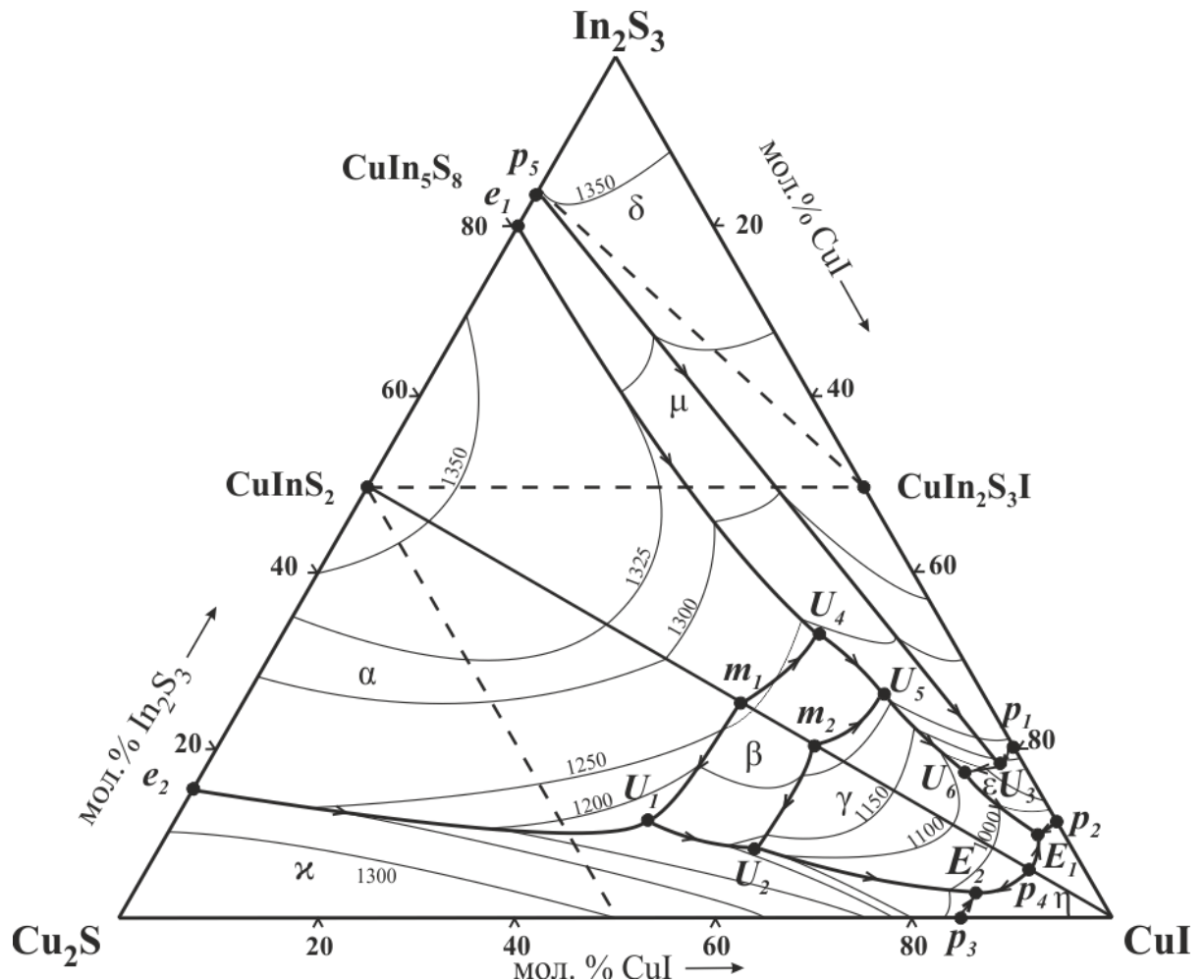


Рис. 3.9. Проекція поверхні ліквідусу квазіпотрійної системи  $\text{Cu}_2\text{S} - \text{In}_2\text{S}_3 - \text{CuI}$ .

До точки  $U_4$  сходяться криві моноваріантного метатектичного  $\alpha(\text{BTM-CuInS}_2) \leftrightarrow \beta(\text{BTM-2-CuInS}_2) + L_{m1-U4}$  та евтектичного  $L_{e1-U4} \leftrightarrow \alpha(\text{BTM-CuInS}_2) + \mu(\text{CuIn}_5\text{S}_8)$  процесів. Точка  $U_5$  лежить на площині нонваріантного перитектичного процесу  $L_{U5} + \beta(2\text{-BTM-CuInS}_2) \leftrightarrow \gamma(\text{HTM-CuInS}_2) +$

$\mu(\text{CuIn}_5\text{S}_8)$  (1203 K). До цієї площини сходяться криві моноваріантних процесів: метатектичного  $\beta(2\text{-BTM-CuInS}_2) \leftrightarrow L_{m2-U5} + \gamma(\text{HTM-CuInS}_2)$  та евтектичного  $L_{U4-U5} \leftrightarrow \beta(\text{BTM-2-CuInS}_2) + \mu(\text{CuIn}_5\text{S}_8)$ . При температурі 1148 K відбувається нонваріантний перитектичний процес  $L_{U3} + \delta(\text{BTM-In}_2\text{S}_3) \leftrightarrow \mu(\text{CuIn}_5\text{S}_8) + \varepsilon(\text{CuIn}_2\text{S}_3\text{I})$ , до площини якого сходяться моноваріантні перитектичні процеси  $L_{p5-U3} + \delta(\text{BTM-In}_2\text{S}_3) \leftrightarrow \mu(\text{CuIn}_5\text{S}_8)$ ,  $L_{p1-U3} + \delta(\text{BTM-In}_2\text{S}_3) \leftrightarrow \varepsilon(\text{CuIn}_2\text{S}_3\text{I})$ . До точки  $U_7$  сходяться моноваріантні криві евтектичних процесів  $L_{U3-U6} \leftrightarrow \mu(\text{CuIn}_5\text{S}_8) + \varepsilon(\text{CuIn}_2\text{S}_3\text{I})$ ,  $L_{U5-U6} \leftrightarrow \mu(\text{CuIn}_5\text{S}_8) + \gamma(\text{HTM-CuInS}_2)$ . Точка  $U_6$  лежить на площині нонваріантного процесу  $L_{U6} + \mu(\text{CuIn}_5\text{S}_8) \leftrightarrow \gamma(\text{HTM-CuInS}_2) + \varepsilon(\text{CuIn}_2\text{S}_3\text{I})$  при температурі 1033 K.

Таблиця 3.1

Нонваріантні процеси у квазіпотрійній системі  $\text{Cu}_2\text{S} - \text{In}_2\text{S}_3 - \text{CuI}$

Нонваріантна точка	Нонваріантний процес	Т, К
$e_1$	$L \leftrightarrow \mu + \alpha$	1338
$e_2$	$L \leftrightarrow \kappa + \alpha$	1263
$p_1$	$L + \delta \leftrightarrow \varepsilon$	1198
$p_2$	$L + \varepsilon \leftrightarrow \eta$	1133
$p_3$	$L + \kappa \leftrightarrow \eta$	954
$p_4$	$L + \gamma \leftrightarrow \eta$	923
$p_5$	$L + \delta \leftrightarrow \mu$	1358
$m_1$	$\alpha \leftrightarrow \beta + L$	1258
$m_2$	$\beta \leftrightarrow \gamma + L$	1233

Продовження табл. 3.1

$U_1$	$L + \alpha \leftrightarrow \kappa + \beta$	1183
$U_2$	$L + \beta \leftrightarrow \gamma + \kappa$	1143
$E_2$	$L \leftrightarrow \gamma + \eta + \kappa$	943
$U_3$	$L + \delta \leftrightarrow \mu + \varepsilon$	1148
$U_4$	$L + \alpha \leftrightarrow \beta + \mu$	1243
$U_5$	$L + \beta \leftrightarrow \gamma + \mu$	1203
$U_6$	$L + \mu \leftrightarrow \gamma + \varepsilon$	1033
$E_1$	$L \leftrightarrow \gamma + \eta + \varepsilon$	898

Моноваріантні криві евтектичного процесу  $L_{U_6-E_1} \leftrightarrow \gamma(\text{HTM-CuInS}_2) + \varepsilon(\text{CuIn}_2\text{S}_3\text{I})$  та двох перитектичних  $L_{p_2-E_1} + \varepsilon(\text{CuIn}_2\text{S}_3\text{I}) \leftrightarrow \eta(\text{BTM-CuI})$ ,  $L_{p_4-E_1} + \gamma(\text{HTM-CuInS}_2) \leftrightarrow \eta(\text{BTM-CuI})$  сходяться у точку  $E_1$ , де відбувається нонваріантний евтектичний розпад  $L_{E_1} \leftrightarrow \eta(\text{BTM-CuI}) + \varepsilon(\text{CuIn}_2\text{S}_3\text{I}) + \gamma(\text{HTM-CuInS}_2)$  при 898 К. Нижче даної площини сплави трьохфазні ( $\eta(\text{BTM-CuI}) + \varepsilon(\text{CuIn}_2\text{S}_3\text{I}) + \gamma(\text{HTM-CuInS}_2)$ ), що підтверджується результатами РФА (рис.3.8).

Відмічається наявність областей первинної кристалізації усіх трьох модифікацій сполуки  $\text{CuInS}_2$  на проекції поверхні ліквідусу, що робить можливим одержання їх монокристалів з областей їх первинної кристалізації розчин–розплавним методом при нижчих температурах. Відмінність в температурах плавлення між  $\text{CuInS}_2$  (1398 К) та  $\text{CuI}$  (880 К) обумовлює зсув нонваріантних процесів в кут  $\text{CuI}$ .

### 3.2. Фазові рівноваги у квазіпотрійній системі $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{In}_2\text{Se}_3 - \text{CuI}$

#### 3.2.1. Система $\text{In}_2\text{Se}_3 - \text{CuI}$

В літературі відсутні відомості по дослідженню системи  $\text{In}_2\text{Se}_3 - \text{CuI}$  у повному концентраційному інтервалі. Оскільки вона є обмежуючою системою квазіпотрійної системи  $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{In}_2\text{Se}_3 - \text{CuI}$ , тому саме з неї ми розпочали свої дослідження. За результатами ДТА та РФА синтезованих зразків була побудована діаграма стану системи (рис. 3.10) [191, 192].

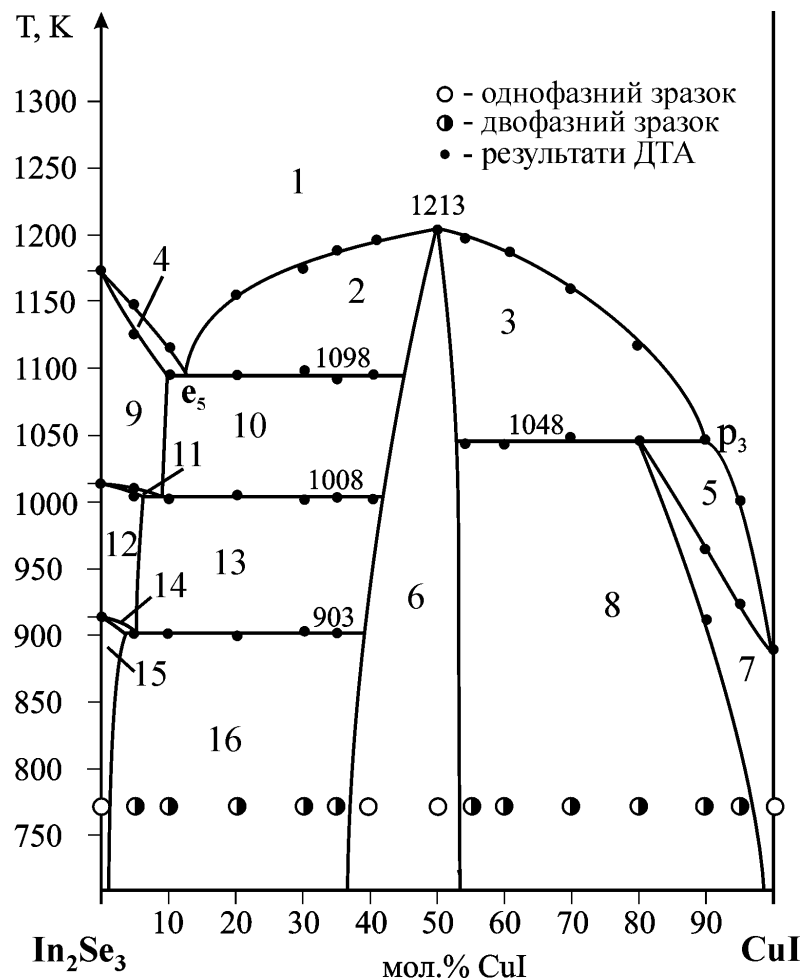


Рис. 3.10. Діаграма стану системи  $\text{In}_2\text{Se}_3 - \text{CuI}$ : 1 – L, 2, 3 – L +  $\theta$ , 4 – L +  $\delta$ , 5 – L +  $\eta$ , 6 –  $\theta$ , 7 –  $\eta$ , 8 –  $\eta$  +  $\theta$ , 9 –  $\delta$ , 10 –  $\delta$  +  $\theta$ , 11 –  $\delta$  +  $\gamma$ , 12 –  $\gamma$ , 13 –  $\gamma$  +  $\theta$ , 14 –  $\gamma$  +  $\beta$ , 15 –  $\beta$ , 16 –  $\beta$  +  $\theta$ , де  $\delta$  – тверді розчини на основі 1-БТМ  $\text{In}_2\text{Se}_3$ ,  $\gamma$  – тверді розчини на основі 2-БТМ  $\text{In}_2\text{Se}_3$ ,  $\beta$  – тверді розчини на основі НТМ- $\text{In}_2\text{Se}_3$ ,  $\theta$  – тверді розчини на основі  $\text{CuIn}_2\text{Se}_3\text{I}$ ,  $\eta$  – тверді розчини на основі БТМ- $\text{CuI}$ .



Встановлене утворення проміжної тетрарної сполуки  $\text{CuIn}_2\text{Se}_3\text{I}$ , яка плавиться конгруентно при температурі 1213 К і володіє областю гомогенності 15 мол.%  $\text{CuI}$ . Кристалізується ця сполука в кубічній сингонії, структурний тип  $\text{ZnS}$ , просторова група  $F-43m$ , період комірки  $a = 5,7812(1)$  Å. Зміна параметрів комірки становить від  $a = 5,8063(9)$  Å для складу 55 мол.%  $\text{CuI}$  – 45 мол.%  $\text{In}_2\text{Se}_3$  до  $a = 5,7781(5)$  Å для складу 35 мол.%  $\text{CuI}$  – 65 мол.%  $\text{In}_2\text{Se}_3$ . Про існування цієї сполуки вже було відомо з роботи [150], де була визначена її структура методом монокристалу, але спосіб її утворення залишався не відомим.

Сполука  $\text{In}_2\text{Se}_3$  плавиться при 1173 К, зазнає поліморфних перетворень при 1023 К, 923 К, сполука  $\text{CuI}$  кристалізується при 880 К, що добре співпадає з літературними даними [57, 125]. В даній системі проходить два нонваріантних процеси за участю рідини: при 1098 К  $\text{Le}_5 \leftrightarrow \delta + \theta$ , де  $\delta$  – тверді розчини на основі 1-ВТМ  $\text{In}_2\text{Se}_3$ ,  $\theta$  – тверді розчини на основі  $\text{CuIn}_2\text{Se}_3\text{I}$  та при 1048 К  $\text{Lp}_3 + \theta \leftrightarrow \eta$ , де  $\eta$  – тверді розчини на основі ВТМ- $\text{CuI}$ , яка кристалізується в кубічній сингонії, пр.гр.  $Fm-3m$ , з параметрами комірки  $a = 6,1512(3)$  Å. Протяжність  $\eta$ -твердих розчинів на її основі при 1048 К становить 20 мол.%  $\text{In}_2\text{Se}_3$ . В підсолідусній області проходить два нонваріантних евтектоїдних процеси, обумовлених існуванням поліморфних перетворень  $\text{In}_2\text{Se}_3$ . Перший процес відбувається при 1008 К  $\delta \leftrightarrow \gamma + \theta$ , де  $\gamma$  – тверді розчини на основі 2-ВТМ  $\text{In}_2\text{Se}_3$ , другий процес  $\gamma \leftrightarrow \beta + \theta$  проходить при 903 К, де  $\beta$  – тверді розчини на основі НТМ  $\text{In}_2\text{Se}_3$ . Розчинність на основі НТМ  $\text{In}_2\text{Se}_3$  при температурі відпалу становить менше 5 мол.%  $\text{CuI}$ .

Як видно з рисунка 3.11 на дифрактограмах сплавів перерізу чітко видно рефлекси двох фаз:  $\theta$  - твердих розчинів на основі  $\text{CuIn}_2\text{Se}_3\text{I}$  та  $\eta$  - твердих розчинів на основі ВТМ- $\text{CuI}$ .

### 3.2.2. Система $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{CuI}$

Діаграма стану системи  $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{CuI}$  побудована за результатами РФА та ДТА (рис. 3.12) [191, 193].

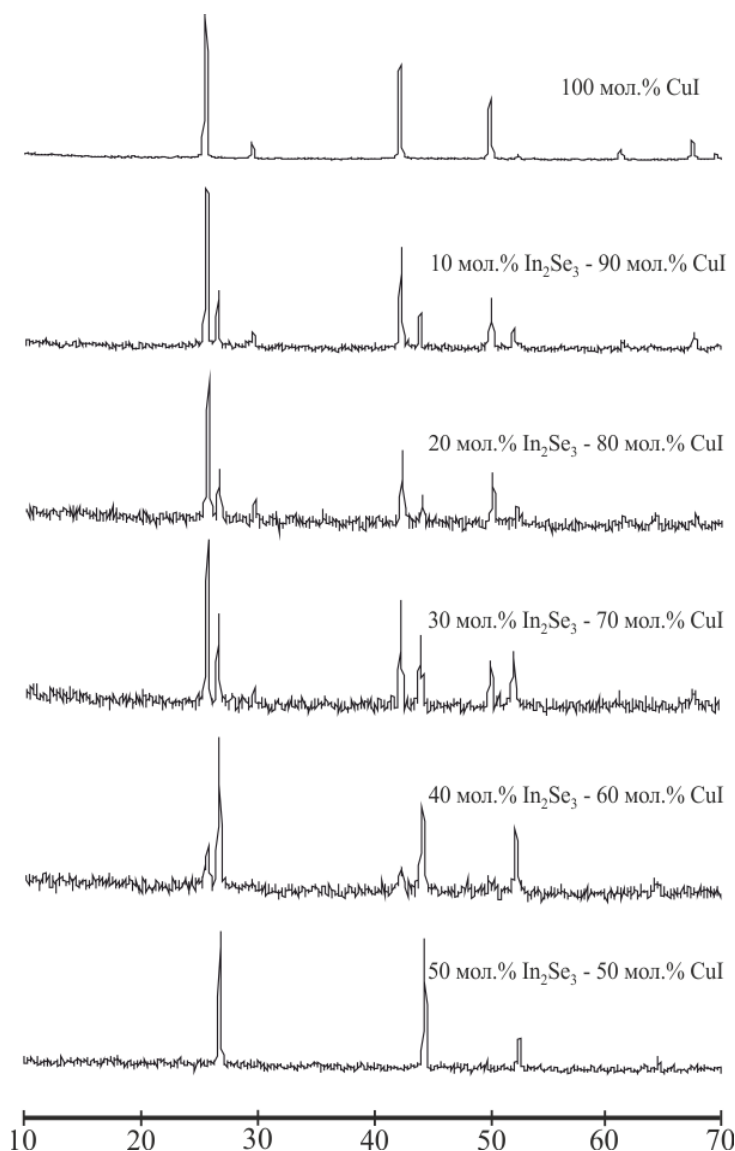


Рис. 3.11. Окремі дифрактограми зразків системи  $\text{In}_2\text{Se}_3 - \text{CuI}$  в області 50 – 100 мол.%  $\text{CuI}$ .

Ліквідус системи складається з двох кривих первинної кристалізації  $\alpha$ - і  $\eta$ -твердих розчинів на основі  $\text{Cu}_2\text{Se}$  та ВТМ- $\text{CuI}$ . При температурі 1038 К у системі проходить нонваріантний перитектичний процес  $\text{Lp}_1 + \alpha \leftrightarrow \eta$ , де  $\eta$ -тверді розчини на основі ВТМ- $\text{CuI}$  і їх протяжність при цій температурі становить 20 мол.%  $\text{Cu}_2\text{Se}$ . Протяжність  $\alpha$ -твердих розчинів на основі  $\text{Cu}_2\text{Se}$  становить 10 мол.%  $\text{CuI}$ . Встановлено, що при температурі відпалу  $\eta$ -тверді розчини кристалізуються в структурному типі галіту, пр. гр.  $Fm-3m$ , протяжністю 7 мол.%  $\text{Cu}_2\text{Se}$ , що підтверджено зміною параметрів комірки від

$a = 6,1512(3) \text{ \AA}$ , до  $a = 6,0488(2) \text{ \AA}$  для складу 90 мол. % CuI – 10 мол.% Cu<sub>2</sub>Se.

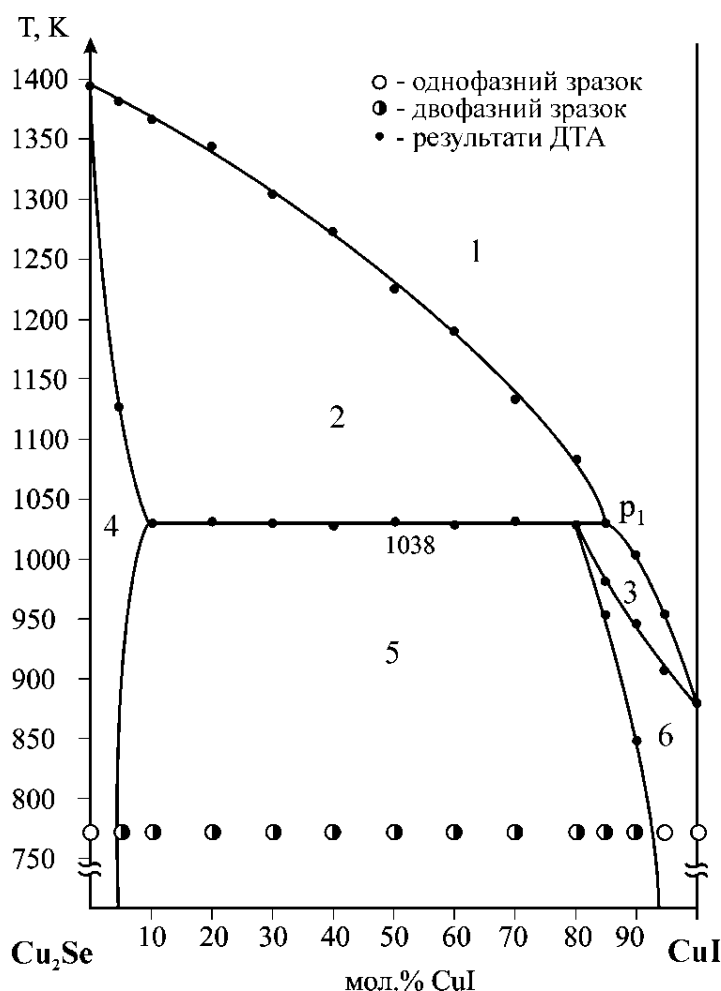


Рис. 3.12. Діаграма стану системи Cu<sub>2</sub>Se – CuI: 1 – L, 2 – L + α, 3 – α + η, 4 – α, 5 – α + η, 6 – η, де α – тверді розчини на основі Cu<sub>2</sub>Se, η – тверді розчини на основі CuI.

Існує розбіжність у температурах перитектичного процесу з даними авторів [149]. Цю різницю ми пояснюємо застосуванням різних умов синтезу та конструкцією приладів, що використовувались для проведення ДТА. Порівнюючи системи Cu<sub>2</sub>S – CuI та Cu<sub>2</sub>Se – CuI, відмічається значно менша розчинність Cu<sub>2</sub>Se в CuI, що може бути пов'язане з тим, що сполуки при температурі відпалу 770 К існують в таких модифікаціях, що кристалізуються в кубічній сингонії, але різних структурних типах: Cu<sub>2</sub>Se в

структурі типу сфалериту, а  $\text{CuI}$  в структурі типу галіту. В системі  $\text{Cu}_2\text{S} - \text{CuI}$ , обидві сполуки при 770 К існують в таких модифікаціях, що кристалізуються в однаковому структурному типі хлориду натрію.

### 3.2.3. Система $\text{CuInSe}_2 - \text{CuI}$

За даними ДТА та РФА встановлено, що система  $\text{CuInSe}_2 - \text{CuI}$  є квазібінарною (рис. 3.13) [191, 194].

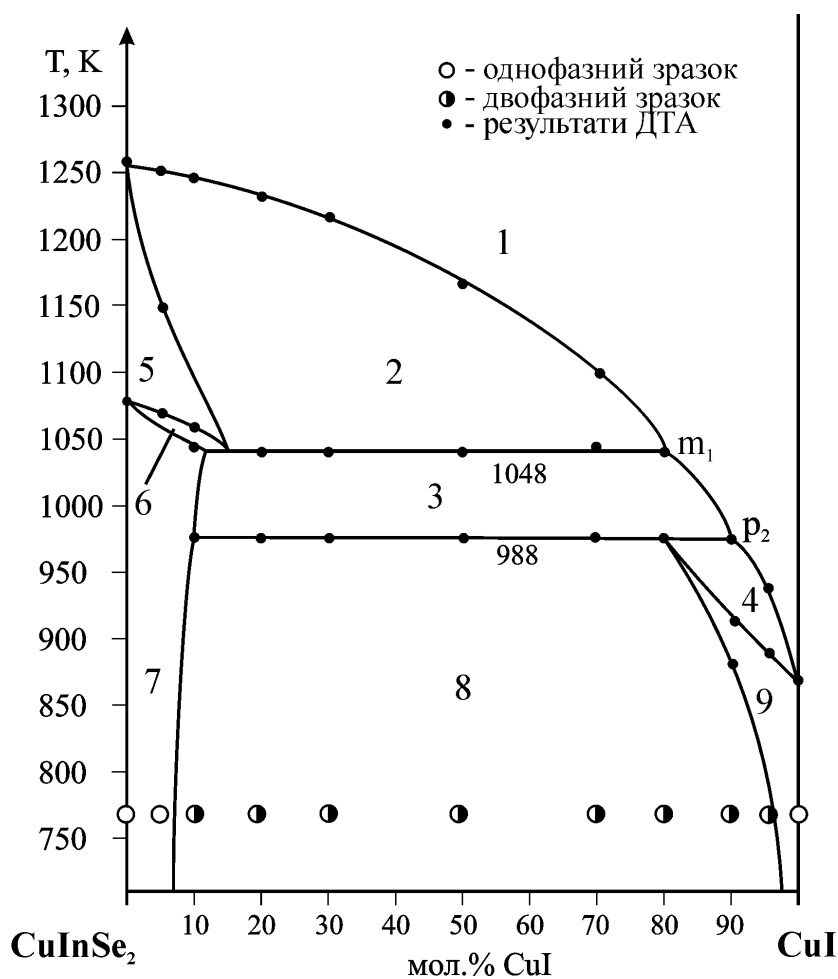


Рис. 3.13. Діаграма стану системи  $\text{CuInSe}_2 - \text{CuI}$ : 1 – L, 2 – L +  $\zeta$ , 3 – L +  $\epsilon$ , 4 – L +  $\eta$ , 5 –  $\zeta$ , 6 –  $\zeta$  +  $\epsilon$ , 7 –  $\epsilon$ , 8 –  $\eta$  +  $\epsilon$ , 9 –  $\eta$ , де  $\zeta$  і  $\epsilon$  – тверді розчини на основі BTM- $\text{CuInSe}_2$  та НТМ- $\text{CuInSe}_2$ , відповідно,  $\eta$  – твердий розчин на основі BTM- $\text{CuI}$ .

У системі при температурі 1048 К проходить нонваріантний метатектичний процес  $\zeta \leftrightarrow \text{L}_{m1} + \epsilon$ . Координати точки  $\text{L}_{m1}$  20 мол.%  $\text{CuInSe}_2$ ,

де  $\zeta$  і  $\epsilon$  – тверді розчини на основі ВТМ та НТМ- $\text{CuInSe}_2$ , відповідно. При 988 К проходить нонваріантний перитектичний процес  $\text{Lp}_2 + \epsilon \leftrightarrow \eta$ , з координатами перитектичної точки 10 мол.%  $\text{CuInSe}_2$ . Протяжність  $\eta$ -твердих розчинів при цій температурі становить 20 мол.%  $\text{CuInSe}_2$ ,  $\epsilon$ -твердих розчинів – 10 мол.%  $\text{CuI}$ . Ліквідус системи представлений трьома кривими первинної кристалізації  $\zeta$ ,  $\epsilon$  та  $\eta$ -твердих розчинів.

Розчинність на основі НТМ- $\text{CuInSe}_2$  становить 8 мол.%  $\text{CuI}$  при зміні параметрів комірки від  $a = 5,7842(2) \text{ \AA}$ ,  $c = 11,571(1) \text{ \AA}$  для НТМ- $\text{CuInSe}_2$  зі структурою халькопіриту, пр. гр.  $I-42d$ , до  $a = 5,7902(1) \text{ \AA}$ ,  $c = 11,578(2) \text{ \AA}$  для сплаву складу 90 мол.%  $\text{CuInSe}_2$  – 10 мол.%  $\text{CuI}$ . Розчинність на основі ВТМ- $\text{CuI}$  з пониженням температури зменшується до 3 мол.%  $\text{CuInSe}_2$  при 770 К.

### 3.2.4. Система $\text{CuInSe}_2$ – $\text{CuIn}_2\text{Se}_3\text{I}$

Досліджувана система (рис. 3.14) є квазібінарною у всьому концентраційному і температурному інтервалах [191, 194]. При температурі 1183 К в системі проходить нонваріантний евтектичний процес  $\text{Le}_1 \leftrightarrow \zeta + \theta$ , де  $\zeta$ -тверді розчини на основі ВТМ- $\text{CuInSe}_2$ ,  $\theta$ -тверді розчини на основі  $\text{CuIn}_2\text{Se}_3\text{I}$ . При цій температурі протяжність  $\zeta$ -твердих розчинів становить 20 мол.%  $\text{CuIn}_2\text{Se}_3\text{I}$ ,  $\theta$ -твердих розчинів – 15 мол.%  $\text{CuInSe}_2$ . При 1048 К в системі відбувається евтектоїдний процес  $\zeta \leftrightarrow \epsilon + \theta$ , де  $\epsilon$  – твердий розчин на основі НТМ- $\text{CuInSe}_2$ , протяжність твердих розчинів при цій температурі становить 10 мол.%  $\text{CuIn}_2\text{Se}_3\text{I}$  ( $\epsilon$ ) та 13 мол.%  $\text{CuInSe}_2$  ( $\theta$ ). При температурі відпалу області твердих розчинів дещо звужуються, наприклад, 7 мол.% для  $\epsilon$ -твердих розчинів при температурі відпалу 770 К. Зміна параметрів комірки при цьому становить від  $a = 5,7844(1) \text{ \AA}$ ,  $c = 11,571(3) \text{ \AA}$  для НТМ- $\text{CuInSe}_2$ , що кристалізується в структурному типі  $\text{CuFeS}_2$ , до  $a = 5,7943(2) \text{ \AA}$ ,  $c = 11,611(1) \text{ \AA}$  для складу 10 мол.%  $\text{CuIn}_2\text{Se}_3\text{I}$  – 90 мол.%  $\text{CuInSe}_2$ . Для  $\theta$ -твердих розчинів на основі  $\text{CuIn}_2\text{Se}_3\text{I}$  протяжність становить 12 мол. %  $\text{CuInSe}_2$  (770 К), при зміні параметрів комірки від  $a = 5,7812(1) \text{ \AA}$  для  $\text{CuIn}_2\text{Se}_3\text{I}$  до  $a = 5,7702(3) \text{ \AA}$  для складу 85 мол.%  $\text{CuIn}_2\text{Se}_3\text{I}$  – 15 мол.%  $\text{CuInSe}_2$ .

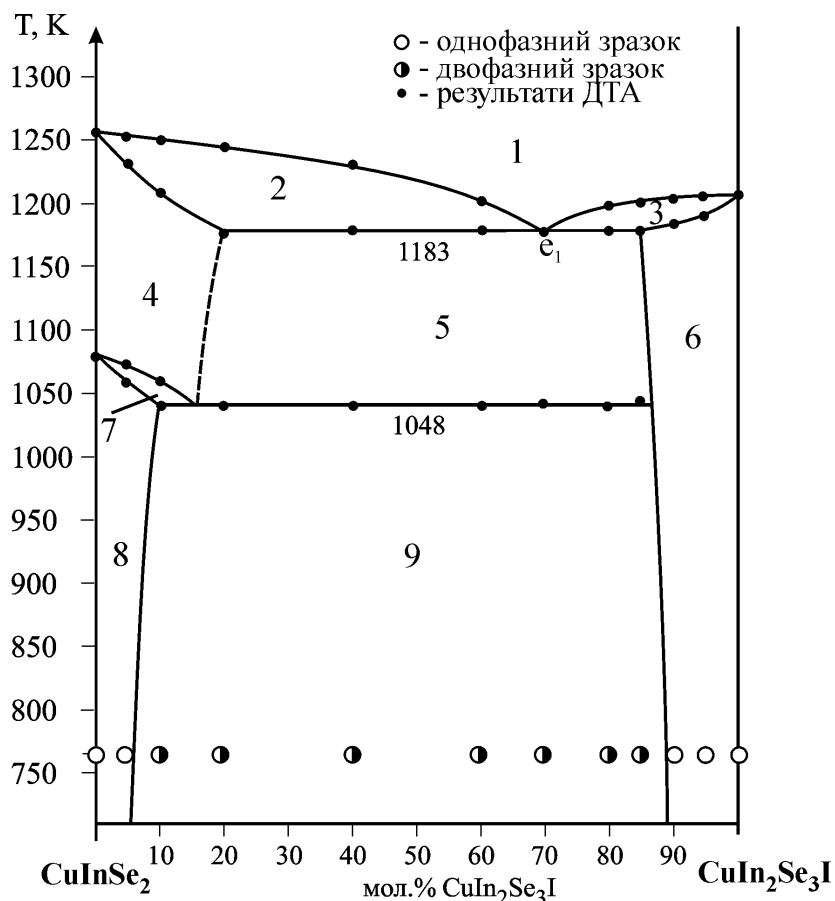


Рис. 3.14. Діаграма стану системи  $\text{CuInSe}_2 - \text{CuIn}_2\text{Se}_3\text{I}$ : 1 – L, 2 – L +  $\zeta$ , 3 – L +  $\theta$ , 4 –  $\zeta$ , 5 –  $\zeta$  +  $\theta$ , 6 –  $\theta$ , 7 –  $\zeta$  +  $\epsilon$ , 8 –  $\epsilon$ , 9 –  $\epsilon$  +  $\theta$ , де  $\zeta$  – тверді розчини на основі ВТМ- $\text{CuInSe}_2$ ,  $\epsilon$  – тверді розчини на основі НТМ- $\text{CuInSe}_2$ ,  $\theta$  – тверді розчини на основі  $\text{CuIn}_2\text{Se}_3\text{I}$ .

### 3.2.5. Політермічний переріз $\text{Cu}_3\text{InSe}_3 - \text{"Cu}_3\text{SeI"}$

Переріз  $\text{Cu}_3\text{InSe}_3 - \text{"Cu}_3\text{SeI"}$  проходить через дві поверхні первинної кристалізації сполуки  $\text{Cu}_3\text{InSe}_3$  та  $\alpha$ -твердих розчинів (рис.3.15). Нижче кривої ліквідусу знаходяться об'єми вторинної кристалізації бінарної евтектики  $L \leftrightarrow \alpha + \text{Cu}_3\text{InSe}_3$ , твердофазного розпаду  $\text{Cu}_3\text{InSe}_3 \leftrightarrow \alpha + \zeta$ , які опускаються до площини неваріантного процесу  $\text{Cu}_3\text{InSe}_3 \leftrightarrow L + \alpha + \zeta$ , що на перерізі зображена горизонталлю при температурі 1173 К. Нижче зазначеної горизонталі сплави трифазні  $L + \alpha + \zeta$ , через проходження моноваріантного евтектичного процесу  $L \leftrightarrow \alpha + \zeta$ , об'єм якого опускається

до площини нонваріантного процесу  $L + \alpha \leftrightarrow \eta + \zeta$  при 1010 К, що завершується зникненням рідини.

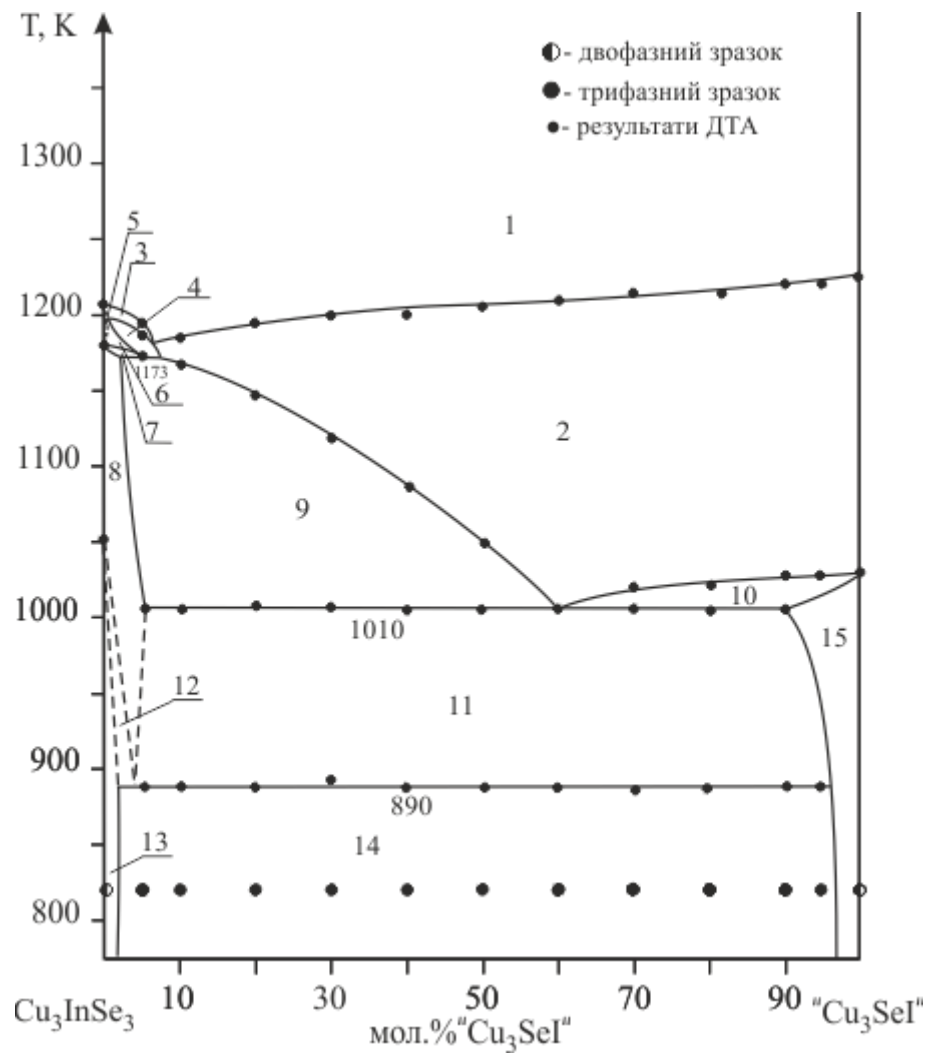


Рис.3.15. Політермічний переріз  $\text{Cu}_3\text{InSe}_3$  – "Cu<sub>3</sub>SeI": 1 – L; 2 – L +  $\alpha$ ; 3 – L +  $\text{Cu}_3\text{InSe}_3$ ; 4 – L +  $\alpha$  +  $\text{Cu}_3\text{InSe}_3$ ; 5 –  $\text{Cu}_3\text{InSe}_3$ ; 6 –  $\text{Cu}_3\text{InSe}_3$  +  $\alpha$ ; 7 –  $\text{Cu}_3\text{InSe}_3$  +  $\alpha$  +  $\zeta$ ; 8 –  $\alpha$  +  $\zeta$ ; 9 – L +  $\alpha$  +  $\zeta$ ; 10 – L +  $\alpha$  +  $\eta$ ; 11 – L +  $\eta$  +  $\zeta$ ; 12 –  $\alpha$  +  $\zeta$  +  $\epsilon$ ; 13 –  $\alpha$  +  $\epsilon$ ; 14 –  $\alpha$  +  $\eta$  +  $\epsilon$ ; 15 –  $\eta$  +  $\alpha$ , де  $\zeta$  – тверді розчини на основі BTM-CuInSe<sub>2</sub>,  $\epsilon$  – тверді розчини на основі HTM-CuInSe<sub>2</sub>,  $\alpha$  – тверді розчини на основі BTM-Cu<sub>2</sub>Se,  $\eta$  – тверді розчини на основі BTM-CuI.

При температурі 890 К даний переріз перетинає площину потрійної евтектоїдної взаємодії  $\zeta(\text{BTM-CuInSe}_2) \leftrightarrow \epsilon(\text{HTM-CuInSe}_2) + \eta(\text{BTM-CuI}) + \alpha(\text{BTM-Cu}_2\text{Se})$ , нижче якої сплави трифазні  $\alpha + \eta + \epsilon$ , що підтверджується даними РФА.

### 3.2.6. Політермічний переріз "Cu<sub>3</sub>SeI" – CuIn<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>I

Переріз "Cu<sub>3</sub>SeI" – CuIn<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>I проходить через дві підсистеми Cu<sub>2</sub>Se – CuInSe<sub>2</sub> – CuI та CuI – CuIn<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>I – CuInSe<sub>2</sub> досліджуваної квазіпотрійної системи (рис.3.16). Він перетинає діаграму стану CuInSe<sub>2</sub> – CuI, місце перетину показане пунктиром. Ліквідус перерізу представлений кривими первинної кристалізації  $\alpha$ ;  $\zeta$ ;  $\theta$ -твердих розчинів. В підсистемі Cu<sub>2</sub>Se – CuInSe<sub>2</sub> – CuI переріз при 1010 К перетинає площину неваріантного процесу  $L + \alpha \leftrightarrow \eta + \zeta$ , який завершується зникненням рідини лише в частині сплавів перерізу, тому поле 14 трифазне:  $\alpha + \zeta + \eta$ . В іншій частині зразків неваріантний процес  $L + \alpha \leftrightarrow \eta + \zeta$  завершується зникненням кристалів  $\alpha$ -твердих розчинів. Тому нижче горизонталі при 1010 знаходиться поле 12, де проходить моноваріантний евтектичний процес  $L \leftrightarrow \zeta + \eta$ . Це поле разом з трифазним полем 10 ( $L + \varepsilon + \eta$ ) моноваріантного евтектичного процесу  $L \leftrightarrow \varepsilon + \eta$  опускається до площини неваріантного евтектичного процесу  $L \leftrightarrow \varepsilon + \eta + \zeta$  при 978 К. При 890 К цей переріз проходить через площину неваріантної евтектоїдної взаємодії  $\zeta(\text{BTM-CuInSe}_2) \leftrightarrow \varepsilon(\text{HTM-CuInSe}_2) + \eta(\text{BTM-CuI}) + \alpha(\text{BTM-Cu}_2\text{Se})$ . Нижче зазначеної площини сплави трифазні і містять кристали  $\alpha$ ;  $\eta$ ;  $\varepsilon$ -твердих розчинів (поле 17), що узгоджується з даними РФА та іншими полі термічними перерізами.

В підсистемі CuI – CuIn<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>I – CuInSe<sub>2</sub> переріз при 1000 К перетинає площину неваріантного процесу  $L + \theta \leftrightarrow \eta + \zeta$ , який завершується зникненням рідини лише в частині сплавів перерізу, тому поле 7 трифазне:  $\zeta + \eta + \theta$ . В іншій частині зразків неваріантний процес  $L + \theta \leftrightarrow \eta + \zeta$  завершується зникненням кристалів  $\theta$ -твердих розчинів. Тому нижче горизонталі при 1000 знаходиться поле 9, де проходить моноваріантний евтектичний процес  $L \leftrightarrow \zeta + \eta$ , який разом з трифазним полем  $L + \varepsilon + \eta$  моноваріантного евтектичного процесу  $L \leftrightarrow \varepsilon + \eta$  опускається до площини неваріантного евтектичного процесу  $L \leftrightarrow \varepsilon + \eta + \zeta$  при 975 К. При 900 К цей



переріз проходить через площину нонваріантної евтектоїдного розпаду  $\zeta(\text{BTM-CuInSe}_2) \leftrightarrow \varepsilon(\text{HTM-CuInSe}_2) + \eta(\text{BTM-CuI}) + \theta(\text{CuIn}_2\text{Se}_3\text{I})$ .

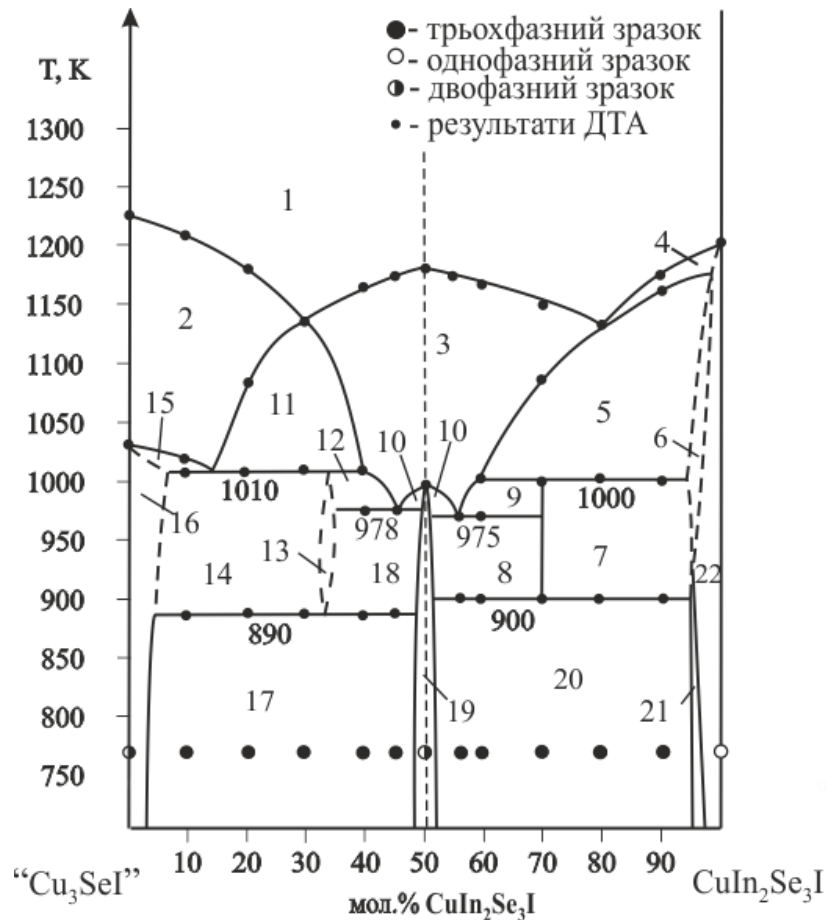


Рис.3.16. Політермічний переріз "Cu<sub>3</sub>SeI" – CuIn<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>I: 1 – L; 2 – L + α; 3 – L + ζ; 4 – L + θ; 5 – L + θ + ζ; 6 – θ + ζ; 7 – ζ + η + θ; 8 – η + ε + ζ; 9 – L + ζ + η; 10 – L + ε + η; 11 – L + ζ + α; 12 – L + ζ + η; 13 – ζ + η; 14 – α + ζ + η; 15 – L + α + η; 16 – α + η; 17 – α + ε + η; 18 – ζ + ε + η; 19 – η + ε; 20 – η + ε + θ; 21 – η + θ; 22 – θ, де ζ – тверді розчини на основі BTM-CuInSe<sub>2</sub>, ε – тверді розчини на основі HTM-CuInSe<sub>2</sub>, θ – тверді розчини на основі CuIn<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>I, α – тверді розчини на основі BTM-Cu<sub>2</sub>Se, η – тверді розчини на основі BTM-CuI.

Нижче зазначеної площини сплави трифазні і містять кристали θ; η; ε – твердих розчинів (поле 20), що узгоджується з даними РФА. Між полями 7 та 8 вертикальна пряма є двофазною η + ζ, оскільки процес  $L + \theta \leftrightarrow \eta + \zeta$  при 1000 К в зразку складу 30 мол.% "Cu<sub>3</sub>SeI" – 70 мол.% CuIn<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>I завершується і

зникненням рідини та кристалів  $\theta$ -твердих розчинів, тому що цей склад співпадає зі з'єднуючою горизонталлю площини нонваріантного процесу  $L + \theta \leftrightarrow \eta + \zeta$ .

### 3.2.7. Політермічний переріз $\text{CuIn}_3\text{Se}_5 - \text{CuIn}_2\text{Se}_3\text{I}$

Через твердофазний характер утворення  $\text{CuIn}_3\text{Se}_5$  та велику кількість твердофазних процесів, що відбуваються в підсистемі  $\text{CuInSe}_2 - \text{In}_2\text{Se}_3$ , вказаний переріз є складним. Ліквідус перерізу (рис.3.17) представлений ділянкою первинної кристалізації  $\zeta$ -твердих розчинів на основі  $\text{BTM-CuInSe}_2$  та  $\theta$ -твердих розчинів на основі  $\text{CuIn}_2\text{Se}_3\text{I}$ .

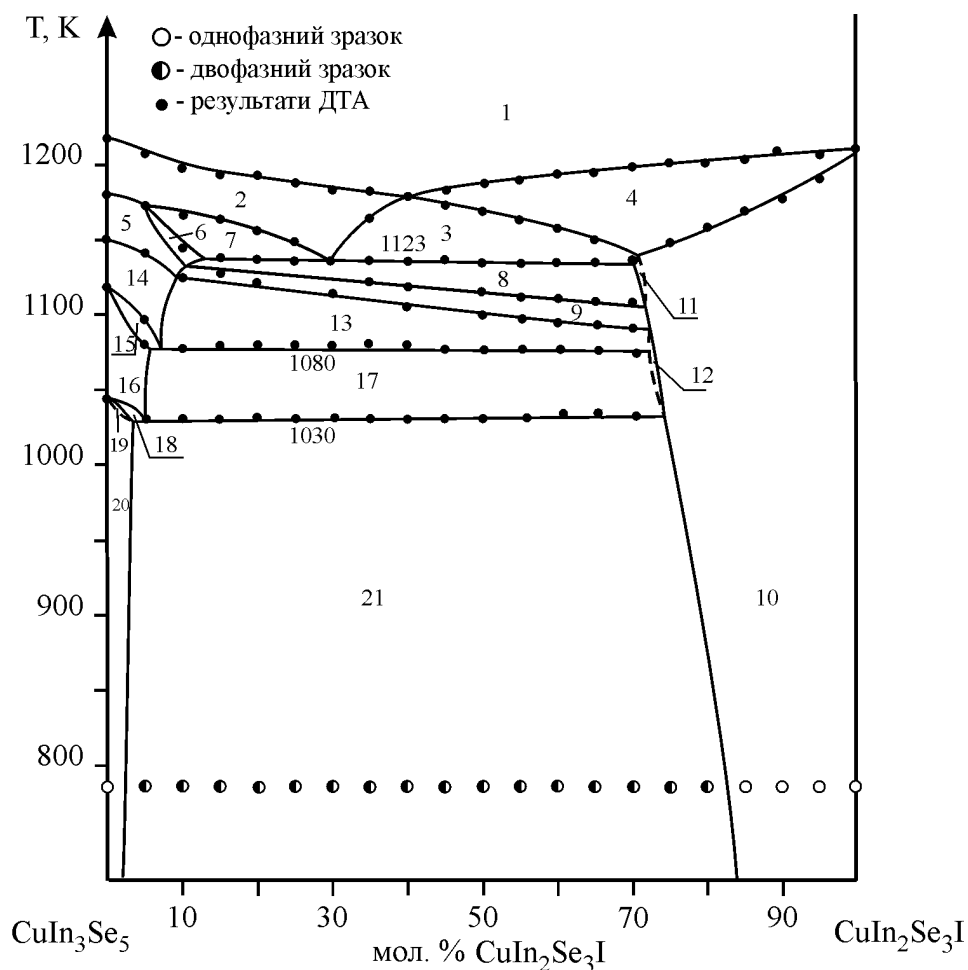


Рис. 3.17. Політермічний переріз  $\text{CuIn}_3\text{Se}_5 - \text{CuIn}_2\text{Se}_3\text{I}$ : 1 – L, 2 –  $L + \zeta$ , 3 –  $L + \zeta + \theta$ , 4 –  $L + \theta$ , 5 –  $\zeta$ , 6 –  $\text{CuIn}_5\text{Se}_8 + \zeta$ , 7 –  $L + \text{CuIn}_5\text{Se}_8 + \zeta$ , 8 –  $\theta + \text{CuIn}_5\text{Se}_8 + \zeta$ , 9 –  $\zeta + \theta$ , 10 –  $\theta$ , 11 –  $\zeta + \theta$ , 12 –  $\text{Cu}_2\text{In}_4\text{Se}_7 + \theta$ , 13 –  $\text{Cu}_2\text{In}_4\text{Se}_7 + \zeta$

+  $\theta$ , 14 –  $\text{Cu}_2\text{In}_4\text{Se}_7$  +  $\zeta$ , 15 –  $\text{Cu}_2\text{In}_4\text{Se}_7$  +  $\text{CuIn}_5\text{Se}_8$  +  $\zeta$ , 16 –  $\text{CuIn}_5\text{Se}_8$  +  $\text{Cu}_2\text{In}_4\text{Se}_7$ , 17 –  $\text{CuIn}_5\text{Se}_8$  +  $\text{Cu}_2\text{In}_4\text{Se}_7$  +  $\theta$ , 18 –  $\text{Cu}_2\text{In}_4\text{Se}_7$  +  $\text{CuIn}_5\text{Se}_8$  +  $\text{CuIn}_3\text{Se}_5$ , 19 –  $\text{Cu}_2\text{In}_4\text{Se}_7$  +  $\text{CuIn}_3\text{Se}_5$ , 20 –  $\text{CuIn}_3\text{Se}_5$  ( $\xi$ ), 21 –  $\text{CuIn}_3\text{Se}_5$  +  $\theta$ , де  $\zeta$  – тверді розчини на основі  $\text{BTM-CuInSe}_2$ ,  $\theta$  – тверді розчини на основі  $\text{CuIn}_2\text{Se}_3\text{I}$ .

Досліджений переріз перетинає площину неваріантного процесу  $\text{L} + \zeta \leftrightarrow \theta + \text{CuIn}_5\text{Se}_8$  при 1123 К, який в зразках даного перерізу завершується зникненням рідини. У підсолідусній області перерізом перетинаються дві площини неваріантних евтектоїдних процесів  $\zeta \leftrightarrow \text{CuIn}_5\text{Se}_8 + \theta + \text{Cu}_2\text{In}_4\text{Se}_7$  (1080 К),  $\text{CuIn}_5\text{Se}_8 + \text{Cu}_2\text{In}_4\text{Se}_7 \leftrightarrow \xi + \theta$  (1030 К), де  $\xi$  – тверді розчини на основі  $\text{CuIn}_3\text{Se}_5$ .

У сплавах даного перерізу перитектоїдний процес завершується зникненням кристалів  $\text{CuIn}_5\text{Se}_8$  та  $\text{Cu}_2\text{In}_4\text{Se}_7$ , тому нижче 1030 К він є двофазним і містить кристали твердих розчинів  $\xi$  та  $\theta$ . З пониженням температури до 770 К межі  $\xi$ -твердих розчинів зменшуються до ~3 мол.% другого компоненту. Періоди елементарної комірки дещо зростають, від  $a = 5,7611(1) \text{ \AA}$ ,  $c = 11,514(1) \text{ \AA}$  для  $\text{CuIn}_3\text{Se}_5$  до  $a = 5,7657(2) \text{ \AA}$ ,  $c = 11,525(4) \text{ \AA}$  для зразка складу 95 мол.%  $\text{CuIn}_3\text{Se}_5$  – 5 мол.%  $\text{CuIn}_2\text{Se}_3\text{I}$ . Область  $\theta$ -твердих розчинів з пониженням температури до 770 К звужується до 17 мол.%  $\text{CuIn}_3\text{Se}_5$ . Зміна періодів елементарної комірки становить від  $a = 5,7812(1) \text{ \AA}$  для  $\text{CuIn}_2\text{Se}_3\text{I}$  до  $a = 5,7722(3) \text{ \AA}$  для зразка складу 20 мол.%  $\text{CuIn}_3\text{Se}_5$  – 80 мол.%  $\text{CuIn}_2\text{Se}_3\text{I}$ .

### 3.2.8. Політермічний переріз $\text{CuIn}_5\text{Se}_8$ – $\text{CuIn}_2\text{Se}_3\text{I}$

Ліквідус перерізу (рис. 3.18) представлений кривими  $ab$  – первинної кристалізації  $\zeta$ -твердих розчинів та  $bc$  – первинної кристалізації  $\theta$ -твердих розчинів [191]. До площини при 1123 К сходяться об'єми моноваріантних перитектичного  $\text{L} + \zeta \leftrightarrow \text{CuIn}_5\text{Se}_8$  (поле 5) та евтектичного  $\text{L} \leftrightarrow \zeta + \theta$  (поле 4) процесів. При 1123 К проходить неваріантний процес:  $\text{L} + \zeta \leftrightarrow \theta + \text{CuIn}_5\text{Se}_8$ , який в зразках даного перерізу завершується

зникненням і рідини і кристалів  $\zeta$ -твердих розчинів. Нижче 1123 К зразки двофазні, і містять кристали  $\text{CuIn}_5\text{Se}_8$  і  $\theta$ -твердих розчинів, протяжність яких становить 30 мол.% при 1123 К.

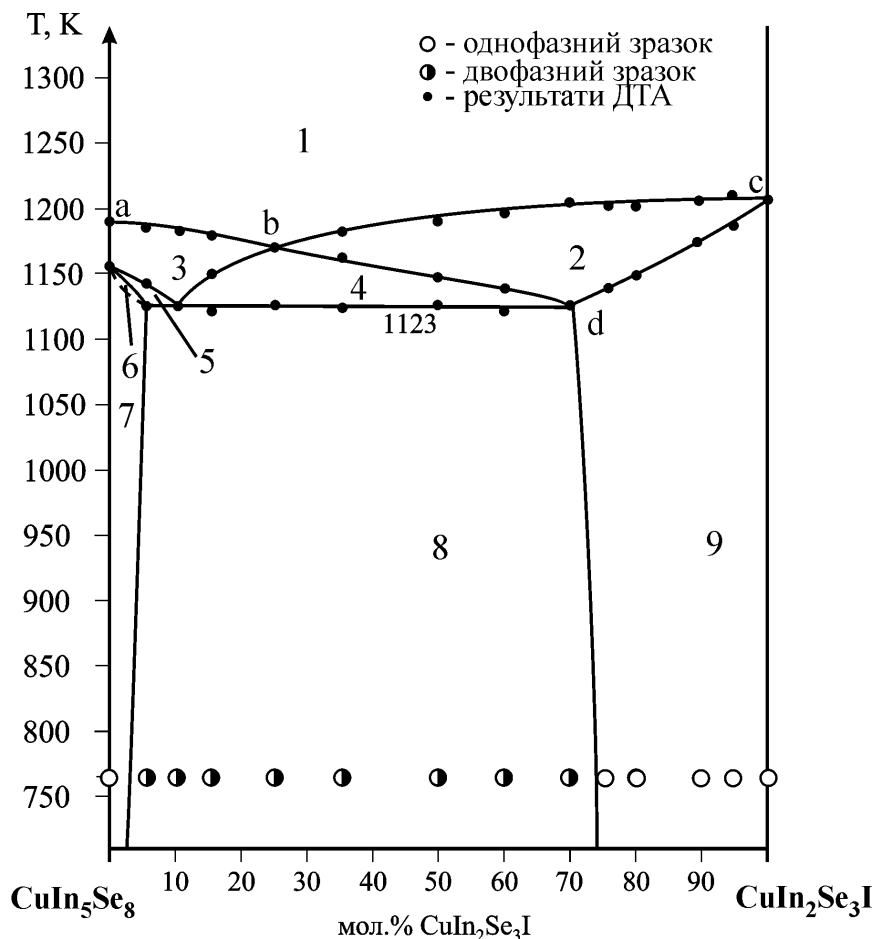


Рис. 3.18. Політермічний переріз  $\text{CuIn}_5\text{Se}_8 - \text{CuIn}_2\text{Se}_3\text{I}$ : 1 – L, 2 – L +  $\theta$ , 3 – L +  $\zeta$ , 4 – L +  $\zeta$  +  $\theta$ , 5 – L +  $\zeta$  +  $\text{CuIn}_5\text{Se}_8$ , 6 –  $\zeta$  +  $\text{CuIn}_5\text{Se}_8$ , 7 –  $\text{CuIn}_5\text{Se}_8$  ( $\sigma$ ), 8 –  $\text{CuIn}_5\text{Se}_8$  +  $\theta$ , де  $\zeta$  – твердий розчин на основі  $\text{BTM-CuInSe}_2$ ,  $\theta$  – твердий розчин на основі  $\text{CuIn}_2\text{Se}_3\text{I}$

Розчинність на основі  $\text{CuIn}_5\text{Se}_8$  незначна ( $\sigma$ -тверді розчини), на відміну від сполуки  $\text{CuIn}_2\text{Se}_3\text{I}$ , розчинність на основі якої сягає 26 мол. %  $\text{CuIn}_5\text{Se}_8$  (770 К), при зміні параметрів комірки від  $a = 5,7812(1) \text{ \AA}$  для  $\text{CuIn}_2\text{Se}_3\text{I}$  до  $a = 5,7632(3) \text{ \AA}$  для складу 70 мол.%  $\text{CuIn}_2\text{Se}_3\text{I}$  – 30 мол.%  $\text{CuIn}_5\text{Se}_8$ .

### 3.2.9. Політермічний переріз $\text{CuIn}_{11}\text{Se}_{17}$ – $\text{CuIn}_2\text{Se}_3\text{I}$

Ліквідус представлений кривими первинної кристалізації  $\text{CuIn}_5\text{Se}_8$  та  $\theta$ -твердих розчинів. Переріз при 1073 К проходить через площину нонваріантного перитектичного процесу  $\text{L} + \text{CuIn}_5\text{Se}_8 \leftrightarrow \theta + \text{CuIn}_{11}\text{Se}_{17}$  (рис. 3.19) [191], куди сходяться об'єми моноваріантних евтектичного  $\text{L} \leftrightarrow \text{CuIn}_5\text{Se}_8 + \theta$  (поле 4) та перитектичного  $\text{L} + \text{CuIn}_5\text{Se}_8 \leftrightarrow \text{CuIn}_{11}\text{Se}_{17}$  процесів (поле 5). Нижче 1073 К сплави двофазні і містять кристали твердих розчинів  $\theta$  на основі  $\text{CuIn}_2\text{Se}_3\text{I}$  та сполуки  $\text{CuIn}_{11}\text{Se}_{17}$ , так як вказаний вище нонваріантний процес у сплавах перерізу проходить із зникненням і рідини і кристалів  $\text{CuIn}_5\text{Se}_8$ . При 1073 К протяжність  $\theta$  – твердих розчинів найбільша і становить 40 мол.%  $\text{CuIn}_{11}\text{Se}_{17}$ .

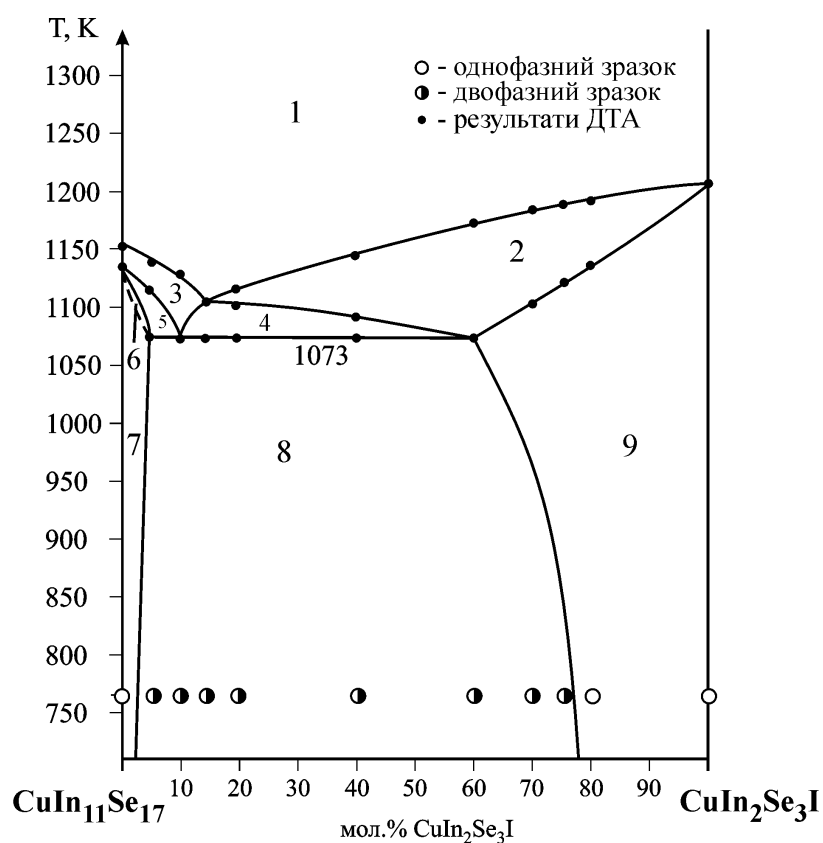


Рис. 3.19. Політермічний переріз  $\text{CuIn}_{11}\text{Se}_{17}$  –  $\text{CuIn}_2\text{Se}_3\text{I}$ : 1 – L, 2 – L +  $\theta$ , 3 – L +  $\text{CuIn}_5\text{Se}_8$ , 4 – L +  $\text{CuIn}_5\text{Se}_8$  +  $\theta$ , 5 – L +  $\text{CuIn}_5\text{Se}_8$  +  $\text{CuIn}_{11}\text{Se}_{17}$ , 6 –  $\text{CuIn}_5\text{Se}_8$  +  $\text{CuIn}_{11}\text{Se}_{17}$ , 7 –  $\text{CuIn}_{11}\text{Se}_{17}$ , 8 –  $\text{CuIn}_{11}\text{Se}_{17}$  +  $\theta$ , 9 –  $\theta$ , де  $\zeta$  – тверді розчини на основі  $\text{BTM-CuInSe}_2$ ,  $\theta$  – тверді розчини на основі  $\text{CuIn}_2\text{Se}_3\text{I}$ .

З пониженням температури до 770 К протяжність  $\theta$ -твердих розчинів зменшується і становить 22 мол.%  $\text{CuIn}_{11}\text{Se}_{17}$  при зміні параметрів комірки від  $a = 5,7812(1) \text{ \AA}$  для  $\text{CuIn}_2\text{Se}_3\text{I}$  до  $a = 5,7693(4) \text{ \AA}$  для складу 30 мол.%  $\text{CuIn}_{11}\text{Se}_{17}$  – 70 мол.%  $\text{CuIn}_2\text{Se}_3\text{I}$ .

### 3.2.10. Ізотермічний переріз квазіпотрійної системи $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{In}_2\text{Se}_3 - \text{CuI}$ при 770 К

Ізотермічний переріз квазіпотрійної системи  $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{In}_2\text{Se}_3 - \text{CuI}$  при 770 К побудований за результатами РФА [191, 195] (рис. 3.20, 3.21).

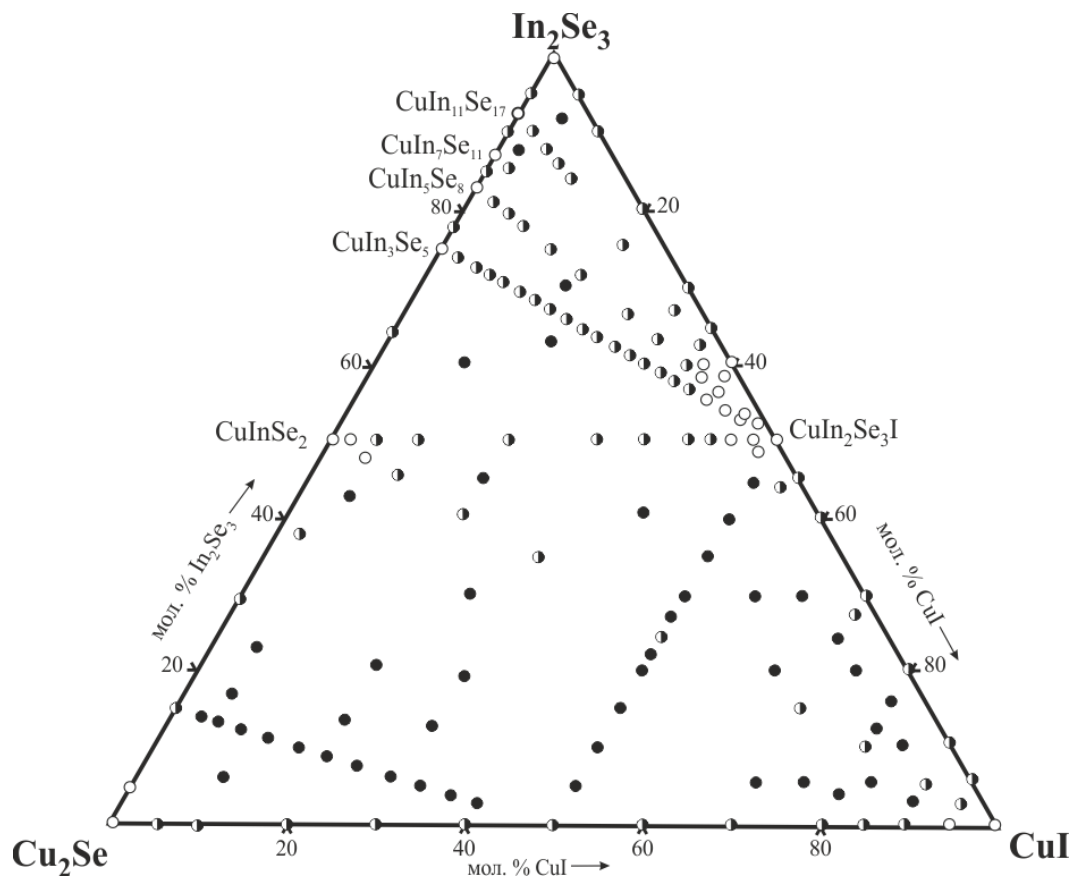


Рис. 3.20. Хімічний і фазовий склад зразків системи  $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{In}_2\text{Se}_3 - \text{CuI}$  при 770 К.

За отриманими даними сполука  $\text{CuI}$  кристалізується в кубічній сингонії, пр. гр.  $Fm-3m$ ,  $\text{Cu}_2\text{Se}$  в кубічній сингонії, пр. гр.  $F-43m$ , НТМ- $\text{In}_2\text{Se}_3$  кристалізується в гексагональній сингонії, пр. гр.  $P6_1$ .

В системі встановлено існування потрійних сполук:  $\text{CuInSe}_2$ , пр. гр.  $I-42d$ ,  $a = 5,7842(2) \text{ \AA}$ ,  $c = 11,571(1) \text{ \AA}$ ,  $\text{CuIn}_3\text{Se}_5$ , пр. гр.  $I-42m$ ,  $a=5,7611(1) \text{ \AA}$ ,  $c=11,514(1) \text{ \AA}$ ,  $\text{CuIn}_7\text{Se}_{11}$ , пр. гр.  $P3m1$ ,  $a = 4,2632 \text{ \AA}$ ,  $c = 16,299(7) \text{ \AA}$ ,  $\text{CuIn}_5\text{Se}_8$ ,  $\text{CuIn}_{11}\text{Se}_{17}$  шаруватої структури та тетрарної сполуки  $\text{CuIn}_2\text{Se}_3\text{I}$ , що кристалізується в кубічній сингонії, пр. гр.  $F-43m$ ,  $a = 5,7812(1) \text{ \AA}$ . На основі сполук  $\text{CuInSe}_2$ ,  $\text{CuIn}_2\text{Se}_3\text{I}$  утворюються найбільші області твердих розчинів. Особливо значна область гомогенності існує на основі  $\text{CuIn}_2\text{Se}_3\text{I}$  ( $\theta$ ) протяжністю більше 15 мол.% в системі  $\text{CuI} - \text{In}_2\text{Se}_3$  і до 10 мол.% в глибину концентраційного трикутника. Область гомогенності на основі НТМ- $\text{CuInSe}_2$  ( $\epsilon$ ) простягається до 6 мол.% в системі  $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{In}_2\text{Se}_3$  і до 10 мол.% в глибину концентраційного трикутника. Розчинність на основі всіх інших бінарних і тернарних сполук є незначною.

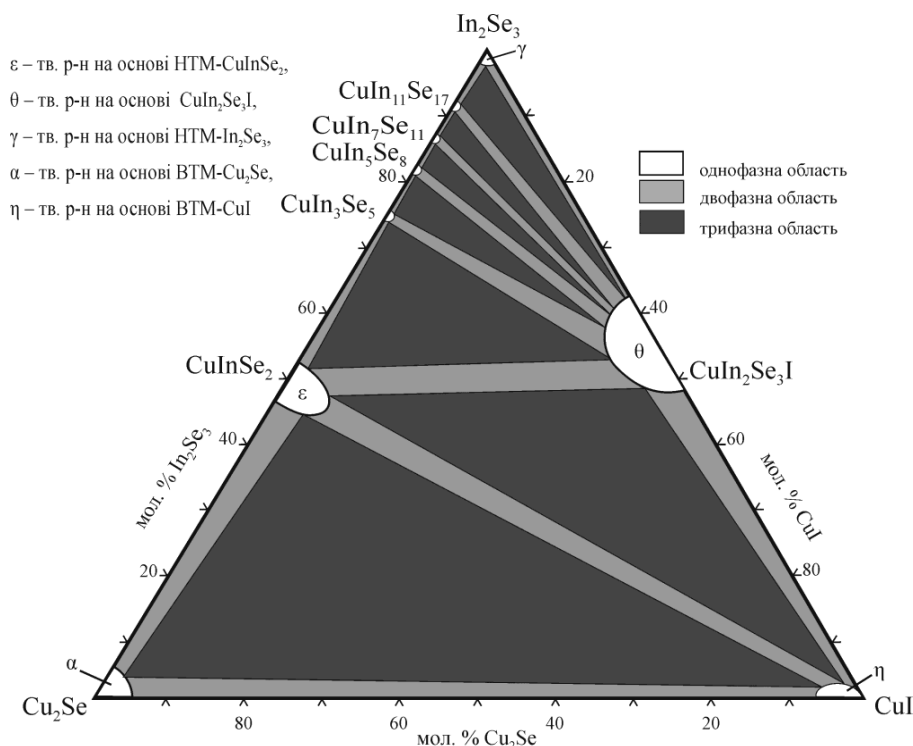


Рис. 3.21. Ізотермічний переріз квазіпотрійної системи  $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{In}_2\text{Se}_3 - \text{CuI}$  при 770 К.

На відміну від системи  $\text{Cu}_2\text{S} - \text{In}_2\text{S}_3 - \text{CuI}$  в селеновмісній системі області гомогенності на основі тернарної ( $\text{CuInSe}_2$ ) та тетрарної сполук

( $\text{CuIn}_2\text{Se}_3\text{I}$ ) більші. Така тенденція характерна для селеновмісних систем, і спостерігалася при дослідженні  $\text{Cu}_2\text{X} - \text{Ga}_2\text{X}_3 - \text{In}_2\text{X}_3$ , де  $\text{X} = \text{S}, \text{Se}$  [171].

Сполука  $\text{CuIn}_2\text{Se}_3\text{I}$  є катіоннодефектною, зі співвідношенням катіонів до аніонів 3:4. Це таке ж співвідношення, як у сполук типу  $\text{A}^{\text{I}}\text{B}^{\text{III}}_5\text{X}_8$  чи  $\text{C}^{\text{II}}\text{B}^{\text{III}}_2\text{X}_4$ , які можуть кристалізуватися в тетрагональній структурі, пр. гр.  $I-4$ ,  $I-42m$ . Можливо цей фактор, впливає на те, що протяжність твердого розчину на основі  $\text{CuIn}_2\text{Se}_3\text{I}$  в сторону дефектних сполук  $\text{CuIn}_3\text{Se}_5$ ,  $\text{CuIn}_5\text{Se}_8$ ,  $\text{CuIn}_7\text{Se}_{11}$ ,  $\text{CuIn}_{11}\text{Se}_{17}$  є найбільшою, а не в сторону  $\text{CuInSe}_2$  чи  $\text{CuI}$ , які мають однакову кількість катіонів та аніонів.

Між однофазними областями існують області двохфазних рівноваг,  $\alpha - \varepsilon$ ,  $\varepsilon - \eta$ ,  $\alpha - \eta$ ,  $\varepsilon - \theta$ ,  $\theta - \eta$ ,  $\theta - \text{CuIn}_3\text{Se}_5$ ,  $\theta - \text{CuIn}_5\text{Se}_8$ ,  $\theta - \text{CuIn}_7\text{Se}_{11}$ ,  $\theta - \text{CuIn}_{11}\text{Se}_{17}$ ,  $\theta - \gamma$ ,  $\varepsilon - \text{CuIn}_3\text{Se}_5$ ,  $\text{CuIn}_3\text{Se}_5 - \text{CuIn}_5\text{Se}_8$ ,  $\text{CuIn}_5\text{Se}_8 - \text{CuIn}_7\text{Se}_{11}$ ,  $\text{CuIn}_7\text{Se}_{11} - \text{CuIn}_{11}\text{Se}_{17}$ ,  $\text{CuIn}_{11}\text{Se}_{17} - \gamma$ , які розділяють систему на відповідні трифазні поля

### 3.2.11. Проекція поверхні ліквідусу квазіпотрійної системи $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{In}_2\text{Se}_3 - \text{CuI}$

Проекція поверхні ліквідусу (рис. 3.22) складається з полів первинної кристалізації  $\alpha$ -твердих розчинів на основі BTM- $\text{Cu}_2\text{Se}$  ( $e_2U_1U_2p_1\text{Cu}_2\text{Se}e_2$ ),  $\text{Cu}_3\text{InSe}_3$  ( $e_2U_1e_3\text{Cu}_3\text{InSe}_3e_2$ ),  $\zeta$ -твердих розчинів на основі BTM- $\text{CuInSe}_2$  ( $e_3U_1U_2E_1m_1E_2U_3e_1U_4p_4\text{CuInSe}_2e_3$ ),  $\varepsilon$ -твердих розчинів на основі HTM- $\text{CuInSe}_2$  ( $m_1U_2p_2E_2m_1$ ),  $\eta$ -твердих розчинів на основі BTM- $\text{CuI}$  ( $p_1U_2E_1p_2E_2U_3p_3\text{CuIp}_1$ ),  $\delta$ -твердих розчинів на основі 1-BTM- $\text{In}_2\text{Se}_3$  ( $e_4E_3e_5\text{In}_2\text{Se}_3e_4$ ),  $\theta$ -твердих розчинів на основі сполуки  $\text{CuIn}_2\text{Se}_3\text{I}$  ( $e_5E_3U_5U_4e_1U_3p_3\text{CuIn}_2\text{Se}_3\text{I}e_5$ ), сполук  $\text{CuIn}_5\text{Se}_8$  ( $p_4U_4U_5p_5p_4$ ),  $\text{CuIn}_{11}\text{Se}_{17}$  ( $p_5U_5E_3e_4p_5$ ) [191, 196].

Ці області розділені 19 моноваріантними кривими та 19 нонваріантними точками. Системи  $\text{CuInSe}_2 - \text{CuI}$  та  $\text{CuInSe}_2 - \text{CuIn}_2\text{Se}_3\text{I}$  є квазібінарними і розбивають досліджувану квазіпотрійну систему на три підсистеми  $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{CuInSe}_2 - \text{CuI}$ ,  $\text{CuInSe}_2 - \text{CuIn}_2\text{Se}_3\text{I} - \text{CuI}$  та  $\text{CuInSe}_2 - \text{CuIn}_2\text{Se}_3\text{I} - \text{In}_2\text{Se}_3$ . Для спрощення сприймання тексту, після позначень



твердих розчинів в дужках будуть вказуватися формули сполук та їх поліморфних модифікацій на основі яких вони утворюються.

У першій підсистемі відбувається три нонваріантних перитектичних процеси (табл. 3.2). Перший  $L_{U1} + \text{Cu}_3\text{InSe}_3 \leftrightarrow \zeta(\text{BTM-CuInSe}_2) + \alpha(\text{BTM-Cu}_2\text{Se})$ , що відбувається при температурі 1070 К. До т.  $U_1$  сходяться криві моноваріантних процесів:  $L_{e2-U1} \leftrightarrow \text{Cu}_3\text{InSe}_3 + \alpha(\text{BTM-Cu}_2\text{Se})$ ,  $L_{e3-U1} \leftrightarrow \zeta(\text{BTM-CuInSe}_2) + \text{Cu}_3\text{InSe}_3$ .

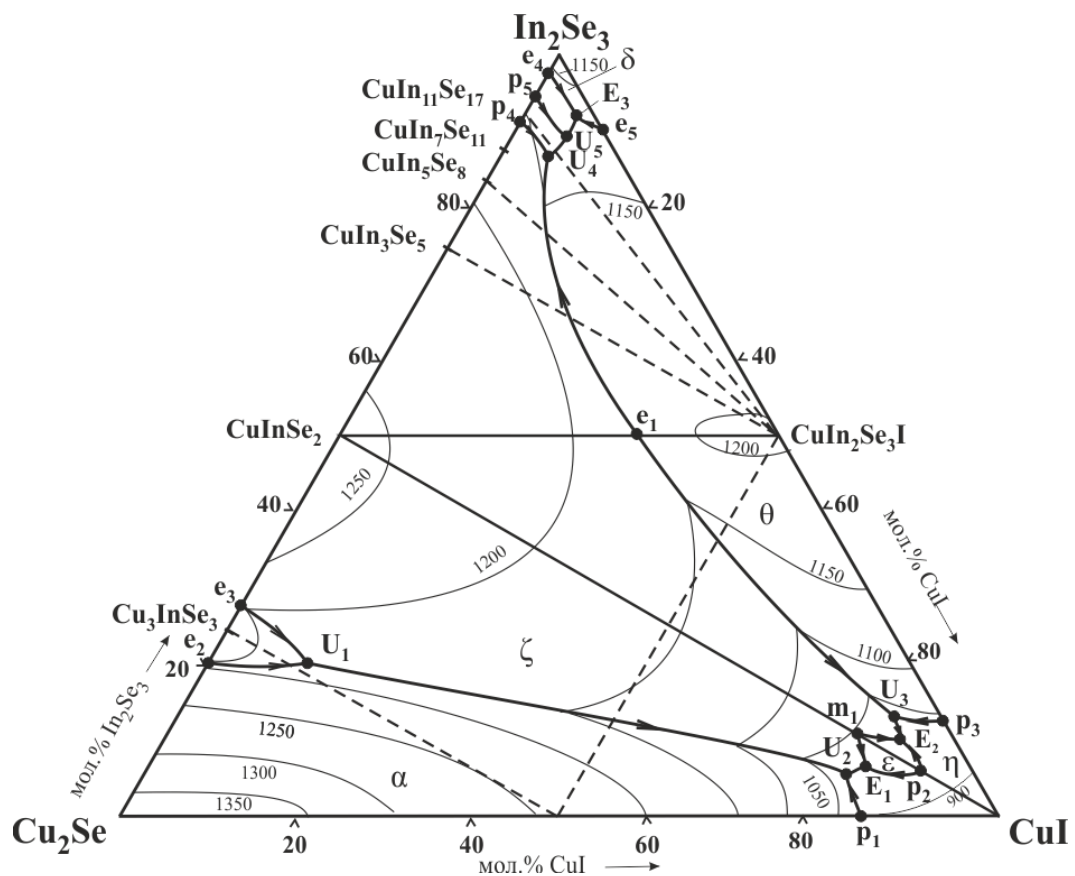


Рис. 3.22. Проекція поверхні ліквідусу квазіпотрійної системи  $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{In}_2\text{Se}_3 - \text{CuI}$ .

Другий нонваріантний процес  $L_{U2} + \alpha(\text{BTM-Cu}_2\text{Se}) \leftrightarrow \eta(\text{BTM-CuI}) + \zeta(\text{BTM-CuInSe}_2)$  проходить на площині при 1010 К. До т.  $U_2$  сходяться криві моноваріантних процесів:  $L_{U1-U2} \leftrightarrow \alpha(\text{BTM-Cu}_2\text{Se}) + \zeta(\text{BTM-CuInSe}_2)$ ,  $L_{p1-U2} \leftrightarrow \eta(\text{BTM-CuI}) + \alpha(\text{BTM-Cu}_2\text{Se})$ .

Точка  $E_1$  лежить на площині нонваріантного евтектичного процесу  $L_{E1} \leftrightarrow \varepsilon(\text{HTM-CuInSe}_2) + \eta(\text{BTM-CuI}) + \zeta(\text{BTM-CuInSe}_2)$ , що проходить при температурі 978 К. До нонваріантної точки сходяться криві моноваріантних процесів  $L_{U2-E1} \leftrightarrow \eta(\text{BTM-CuI}) + \zeta(\text{BTM-CuInSe}_2)$ ,  $L_{m1-E1} \leftrightarrow \zeta(\text{BTM-CuInSe}_2) + \varepsilon(\text{HTM-CuInSe}_2)$  та  $L_{p2-E1} \leftrightarrow \eta(\text{BTM-CuI}) + \varepsilon(\text{HTM-CuInSe}_2)$ . З пониженням температури відбувається ще один нонваріантний евтектоїдний процес в підсолідусній області  $\zeta(\text{BTM-CuInSe}_2) \leftrightarrow \varepsilon(\text{HTM-CuInSe}_2) + \eta(\text{BTM-CuI}) + \alpha(\text{BTM-Cu}_2\text{Se})$ , що проходить при температурі 890 К. Нижче нього сплави трифазні і містять кристали фаз:  $\varepsilon(\text{HTM-CuInSe}_2)$ ,  $\eta(\text{BTM-CuI})$ ,  $\alpha(\text{BTM-Cu}_2\text{Se})$ , що узгоджується з рис. 3.16.

У підсистемі  $\text{CuInSe}_2 - \text{CuIn}_2\text{Se}_3\text{I} - \text{CuI}$  проходить наступний нонваріантний перитектичний процес  $L_{U3} + \theta(\text{CuIn}_2\text{Se}_3\text{I}) \leftrightarrow \eta(\text{BTM-CuI}) + \zeta(\text{BTM-CuInSe}_2)$  при 1000 К. Далі кристалізація завершується евтектичним нонваріантним процесом  $L_{E2} \leftrightarrow \eta(\text{BTM-CuI}) + \varepsilon(\text{HTM-CuInSe}_2) + \zeta(\text{BTM-CuInSe}_2)$  при 975 К, далі в підсолідусній області проходить евтектоїдний процес  $\zeta(\text{BTM-CuInSe}_2) \leftrightarrow \eta(\text{BTM-CuI}) + \varepsilon(\text{HTM-CuInSe}_2) + \theta(\text{CuIn}_2\text{Se}_3\text{I})$  при 900 К, і сплави містять відповідні три фази, що узгоджується з рис. 3.16.

Таблиця 3.2

Нонваріантні процеси у квазіпотрійній системі  $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{In}_2\text{Se}_3 - \text{CuI}$

Нонваріантна точка	Нонваріантний процес	T, К
$e_1$	$L \leftrightarrow \theta + \zeta$	1183
$e_2$	$L \leftrightarrow \alpha + \text{Cu}_3\text{InSe}_3$	1198
$e_3$	$L \leftrightarrow \text{Cu}_3\text{InSe}_3 + \zeta$	1204
$e_4$	$L \leftrightarrow \text{CuIn}_{11}\text{Se}_{17} + \delta$	1128
$e_5$	$L \leftrightarrow \theta + \delta$	1098

p <sub>1</sub>	$L + \alpha \leftrightarrow \eta$	1038
p <sub>2</sub>	$L + \varepsilon \leftrightarrow \eta$	988
p <sub>3</sub>	$L + \theta \leftrightarrow \eta$	1048
p <sub>4</sub>	$L + \zeta \leftrightarrow \text{CuIn}_5\text{Se}_8$	1157
p <sub>5</sub>	$L + \text{CuIn}_5\text{Se}_8 \leftrightarrow \text{CuIn}_{11}\text{Se}_{17}$	1143
m <sub>1</sub>	$\zeta \leftrightarrow \varepsilon + L$	1048
U <sub>1</sub>	$\text{Cu}_3\text{InSe}_3 \leftrightarrow L + \zeta + \alpha$	1173
U <sub>2</sub>	$L + \alpha \leftrightarrow \eta + \zeta$	1010
E <sub>1</sub>	$L \leftrightarrow \varepsilon + \eta + \zeta$	978
U <sub>3</sub>	$L + \theta \leftrightarrow \eta + \zeta$	1000
E <sub>2</sub>	$L \leftrightarrow \varepsilon + \eta + \zeta$	975
U <sub>4</sub>	$L + \zeta \leftrightarrow \theta + \text{CuIn}_5\text{Se}_8$	1123
U <sub>5</sub>	$L + \text{CuIn}_5\text{Se}_8 \leftrightarrow \theta + \text{CuIn}_{11}\text{Se}_{17}$	1073
E <sub>3</sub>	$L \leftrightarrow \theta + \text{CuIn}_{11}\text{Se}_{17} + \delta$	1055

У підсистемі  $\text{CuInSe}_2 - \text{CuIn}_2\text{Se}_3\text{I} - \text{In}_2\text{Se}_3$  проходять наступні нонваріантні перитектичні процеси:  $L_{U4} + \zeta(\text{BTM-CuInSe}_2) \leftrightarrow \theta(\text{CuIn}_2\text{Se}_3\text{I}) + \text{CuIn}_5\text{Se}_8$  при 1123 К;  $L_{U5} + \text{CuIn}_5\text{Se}_8 \leftrightarrow \theta(\text{CuIn}_2\text{Se}_3\text{I}) + \text{CuIn}_{11}\text{Se}_{17}$  при 1073 К, далі кристалізація завершується нонваріантним евтектичним процесом  $L_{E3} \leftrightarrow \theta(\text{CuIn}_2\text{Se}_3\text{I}) + \text{CuIn}_{11}\text{Se}_{17} + \delta(1\text{-BTM-In}_2\text{Se}_3)$  при 1055 К.

Частина сполук в системі  $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{In}_2\text{Se}_3$  утворюється за твердофазними реакціями, а саме:  $\text{CuIn}_3\text{Se}_5$ ,  $\text{CuIn}_7\text{Se}_{11}$ . Тому для цих сполук відсутні області первинної кристалізації на проекції поверхні ліквідусу.

## РОЗДІЛ 4. ФАЗОВІ РІВНОВАГИ У КВАЗІПОТРІЙНИХ СИСТЕМАХ УТВОРЕНИХ СПОЛУКАМИ $\text{Ga}(\text{In})_2\text{S}_3$ , $\text{PЗМ}_2\text{S}_3$ , $\text{A}^{\text{I}}\text{Y}$ , ДЕ РЗМ – La, Pr, Ho, Er, Tm, Yb; $\text{A}^{\text{I}}$ – Cu, Ag; Y – Cl, Br, I, КРИСТАЛІЧНА СТРУКТУРА ПРОМІЖНИХ ФАЗ, ОБЛАСТІ СКЛОУТВОРЕННЯ ТА ОПТИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ СТЕКОЛ

### 4.1. Фазові рівноваги у системах $\text{Ga}_2\text{S}_3 - \text{In}_2\text{S}_3 - \text{La}_2\text{S}_3$ , $\text{La}_3\text{Ga}_{1,67}\text{S}_7 - \text{Pr}(\text{Ho})_3\text{Ga}_{1,67}\text{S}_7$ , $\text{La}_3\text{In}_{1,67}\text{S}_7 - \text{Pr}_3\text{In}_{1,67}\text{S}_7$ при 770 К

З аналізу літературних даних [173], [211] було відмічено, що для систем  $\text{Cu}_2\text{S}(\text{Se}) - \text{Ga}_2\text{S}(\text{Se})_3 - \text{In}_2\text{S}(\text{Se})_3$  та  $\text{Ga}_2\text{S}_3 - \text{PЗМ}_1\text{S}_3 - \text{PЗМ}_2\text{S}_3$ , де РЗМ1, РЗМ2 – La, Pr, Tb, Ho, Er, Y можливе утворення значних областей твердих розчинів, зокрема в системах  $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{Ga}_2\text{Se}_3 - \text{In}_2\text{Se}_3$ ,  $\text{La}_2\text{S}_3 - \text{Er}_2\text{S}_3 - \text{Ga}_2\text{S}_3$ . В останній утворюється твердий розчин  $\text{La}_{3-x}\text{Er}_x\text{Ga}_{1,67}\text{S}_7$  при зміні  $x=0-1,5$ , а сполука  $\text{La}_{1,5}\text{Er}_{1,5}\text{Ga}_{1,67}\text{S}_7$  є крайнім складом цього твердого розчину. Методом порошку було, також, досліджено кристалічні структури тетрарних сполук  $\text{La}(\text{Pr})_{1,5}\text{Tb}(\text{Y},\text{Ho})_{1,5}\text{Ga}_{1,67}\text{S}_7$ , що виявилися ізоструктурними, пр. гр.  $\text{P6}_3$ . В системі  $\text{La}_2\text{S}_3-\text{Tb}_2\text{S}_3-\text{Ga}_2\text{S}_3$  автори показали існування неперервних рядів твердих розчинів (НПТР)  $\text{La}_{3-x}\text{Tb}_x\text{Ga}_{1,67}\text{S}_7$  при зміні  $x=0-3$ , з гексагональною структурою, пр. гр.  $\text{P6}_3$ . Все це викликало наш інтерес до дослідження систем  $\text{Ga}_2\text{S}_3 - \text{In}_2\text{S}_3 - \text{La}_2\text{S}_3$ ,  $\text{La}_3\text{Ga}_{1,67}\text{S}_7 - \text{Pr}(\text{Ho})_3\text{Ga}_{1,67}\text{S}_7$ ,  $\text{La}_3\text{In}_{1,67}\text{S}_7 - \text{Pr}_3\text{In}_{1,67}\text{S}_7$  в яких ми очікуємо утворення значних областей твердих розчинів, через приналежність обмежуючих сполук  $\text{La}(\text{Pr},\text{Ho})_3\text{Ga}(\text{In})_{1,67}\text{S}_7$  до одного структурного типу  $\text{Ce}_3\text{Al}_{1,67}\text{S}_7$ . Дослідження твердих розчинів важливе з точки зору можливостей зміни їх фізичних властивостей.

За результатами РФА синтезованих зразків системи  $\text{Ga}_2\text{S}_3 - \text{In}_2\text{S}_3 - \text{La}_2\text{S}_3$  зафіксоване утворення НПТР між  $\text{La}_3\text{Ga}_{1,67}\text{S}_7$  та  $\text{La}_3\text{In}_{1,67}\text{S}_7$ , які можна представити формулою  $\text{La}_3\text{Ga}_{1,67-x}\text{In}_x\text{S}_7$ ,  $x = 0 - 1,67$ . Всі зразки проіндексовані в гексагональній сингонії, пр. гр.  $\text{P6}_3$ , параметри комірки змінюються від  $a = 10,175(2) \text{ \AA}$ ,  $c = 6,063(1) \text{ \AA}$  для  $\text{La}_3\text{Ga}_{1,67}\text{S}_7$  до  $a = 10,191(3) \text{ \AA}$ ,  $c = 6,274(2) \text{ \AA}$  для  $\text{La}_3\text{In}_{1,67}\text{S}_7$  (рис. Б.1). Також в системі існує

досить значна область гомогенності на основі  $\text{GaInS}_3$ , яка простягається на 10 мол.% (від 42 мол.%  $\text{Ga}_2\text{S}_3$ , при  $a = 6,664(3) \text{ \AA}$ ,  $c = 17,921(1) \text{ \AA}$ , до 52 мол.%  $\text{Ga}_2\text{S}_3$ , при  $a = 6,648(2) \text{ \AA}$ ,  $c = 17,904(2) \text{ \AA}$ ) на бічній стороні і до 6 мол.%  $\text{La}_2\text{S}_3$  вглиб квазіпотрійної системи. Інші бінарні і тернарні сполуки утворюють незначні області гомогенності (рис. 4.1, 4.2).

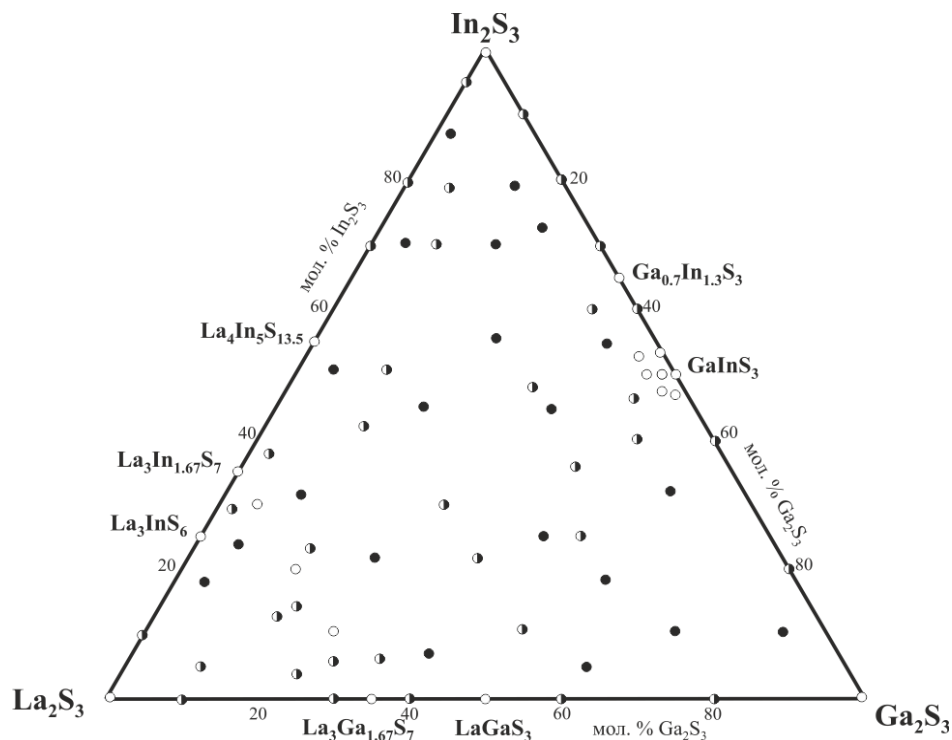


Рис. 4.1. Хімічний і фазовий склад зразків системи  $\text{Ga}_2\text{S}_3 - \text{In}_2\text{S}_3 - \text{La}_2\text{S}_3$  при 770 К.

Зокрема зафіксоване утворення моноклінної модифікації сполуки  $\text{Ga}_2\text{S}_3$  (пр. гр.  $Cc$ )  $a = 11,136(2) \text{ \AA}$ ,  $b = 6,407(2) \text{ \AA}$ ,  $c = 7,038(3) \text{ \AA}$ ,  $\beta = 121,2^\circ$ ,  $\text{La}_2\text{S}_3$  (пр. гр.  $Pnma$ )  $a = 7,693(3) \text{ \AA}$ ,  $b = 4,201(2) \text{ \AA}$ ,  $c = 15,993 \text{ \AA}$ ,  $\text{In}_2\text{S}_3$  (пр. гр.  $I4_1/amd$ )  $a = 7,6174(2) \text{ \AA}$ ,  $c = 32,331(2) \text{ \AA}$  [197]. Також встановлено існування наступних потрійних сполук:  $\text{LaGaS}_3$  (пр. гр.  $Pna2_1$ )  $a = 10,312(1) \text{ \AA}$ ,  $b = 21,856(2) \text{ \AA}$ ,  $c = 6,048(1) \text{ \AA}$ ,  $\text{La}_3\text{Ga}_{1,67}\text{S}_7$  (пр. гр.  $P6_3$ )  $a = 10,175(2) \text{ \AA}$ ,  $c = 6,063(1) \text{ \AA}$ ,  $\text{Ga}_{0,7}\text{In}_{1,3}\text{S}_3$  (пр. гр.  $Cmc2_1$ )  $a = 3,811(1) \text{ \AA}$ ,  $b = 19,042(1) \text{ \AA}$ ,  $c = 6,192(1) \text{ \AA}$ ,  $\text{GaInS}_3$  (пр. гр.  $P6_1$ )  $a = 6,652(1) \text{ \AA}$ ,  $c = 17,912(1) \text{ \AA}$ ,  $\text{La}_3\text{InS}_6$  (пр. гр.  $P2_12_12$ )  $a = 16,913(7) \text{ \AA}$ ,  $b = 13,944(1) \text{ \AA}$ ,  $c = 4,085(4) \text{ \AA}$ ,  $\text{La}_4\text{In}_5\text{S}_{13,5}$  (пр. гр.  $Pbam$ )  $a = 21,393(7) \text{ \AA}$ ,  $b = 11,833(9) \text{ \AA}$ ,  $c = 4,065(6) \text{ \AA}$ .

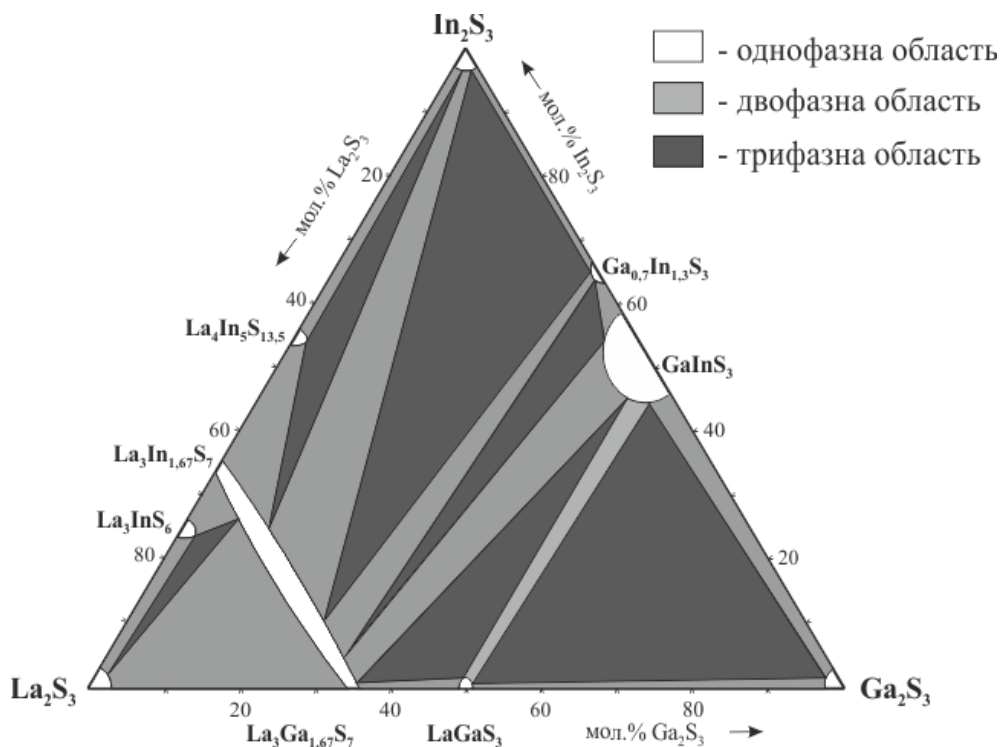


Рис. 4.2. Ізотермічний переріз квазіпотрійної системи  $\text{Ga}_2\text{S}_3 - \text{In}_2\text{S}_3 - \text{La}_2\text{S}_3$  при 770 К.

Між  $\text{La}_2\text{S}_3$  та твердими розчинами  $\text{La}_3\text{Ga}_{1,67-x}\text{In}_x\text{S}_7$  існує широка двофазна область, дещо вужчі двофазні області формуються між  $\text{La}_3\text{Ga}_{1,67-x}\text{In}_x\text{S}_7$  та  $\text{In}_2\text{S}_3$ ,  $\text{La}_3\text{Ga}_{1,67-x}\text{In}_x\text{S}_7$  та твердими розчинами на основі  $\text{GaInS}_3$ . Крім того формуються двофазні рівноваги  $\text{La}_3\text{Ga}_{1,67-x}\text{In}_x\text{S}_7 - \text{La}_4\text{In}_5\text{S}_{13,5}$ ,  $\text{La}_3\text{Ga}_{1,67-x}\text{In}_x\text{S}_7 - \text{La}_3\text{InS}_6$ , та  $\text{Ga}_{0,7}\text{In}_{1,3}\text{S}_3 - \text{La}_3\text{Ga}_{1,67-x}\text{In}_x\text{S}_7$ . Інші двофазні області вужчі і проходять вздовж обмежуючих сторін квазіпотрійної системи. Всі вони обмежують відповідні області трифазних рівноваг при 770 К.

В системах  $\text{La}_3\text{Ga}_{1,67}\text{S}_7 - \text{Pr}(\text{Ho})_3\text{Ga}_{1,67}\text{S}_7$  утворюються неперервні ряди твердих розчинів [197]. Всі зразки проіндексовані в гексагональній сингонії, пр. гр.  $P6_3$ , параметри комірки змінюються від  $a = 10,174(2) \text{ \AA}$ ,  $c = 6,054(2) \text{ \AA}$  для  $\text{Pr}_3\text{Ga}_{1,67}\text{S}_7$ , що узгоджується з [198] до  $a = 10,175(2) \text{ \AA}$ ,  $c = 6,063(1) \text{ \AA}$  для  $\text{La}_3\text{Ga}_{1,67}\text{S}_7$  (рис. Б.2), параметри комірки змінюються від  $a = 10,168(1) \text{ \AA}$ ,  $c = 6,049(3) \text{ \AA}$  для  $\text{Ho}_3\text{Ga}_{1,67}\text{S}_7$ , що узгоджується з [198] до  $a = 10,175(2) \text{ \AA}$ ,  $c = 6,063(1) \text{ \AA}$  для  $\text{La}_3\text{Ga}_{1,67}\text{S}_7$  (рис. Б.3). Це пояснюється приналежністю

обмежуючих сполук до одного структурного типу  $\text{Ce}_3\text{Al}_{1,67}\text{S}_7$  і узгоджується із радіусами взаємодіючих елементів  $r\text{Ga}^{3+} = 0,62 \text{ \AA}$ ,  $r\text{In}^{3+} = 0,81 \text{ \AA}$ ,  $r\text{La}^{3+} = 1,016 \text{ \AA}$ ,  $r\text{Pr}^{3+} = 1,013 \text{ \AA}$ ,  $r\text{Ho}^{3+} = 0,89 \text{ \AA}$  [199].

В системі  $\text{La}_3\text{In}_{1,67}\text{S}_7 - \text{Pr}_3\text{In}_{1,67}\text{S}_7$  утворюється неперервний ряд твердих розчинів. Всі зразки проіндексовані в гексагональній сингонії, пр. гр.  $P6_3$ , параметри комірки змінюються від  $a = 10,181(3) \text{ \AA}$ ,  $c = 6,265(3) \text{ \AA}$  для  $\text{Pr}_3\text{In}_{1,67}\text{S}_7$  до  $a = 10,191(3) \text{ \AA}$ ,  $c = 6,274(2) \text{ \AA}$  для  $\text{La}_3\text{In}_{1,67}\text{S}_7$  (рис. Б.4), що, також, пояснюється приналежністю обмежуючих сполук до одного структурного типу  $\text{Ce}_3\text{Al}_{1,67}\text{S}_7$ .

#### 4.2. Ізотермічний переріз квазіпотрійної системи $\text{Ga}_2\text{S}_3 - \text{In}_2\text{S}_3 - \text{Er}_2\text{S}_3$ при 770 К

По причинах зазначених у розділі 3.3.1 ми вивчали рівноваги в даній системі (рис. 4.3, 4.4) [165]. Слід при цьому відмітити, що La і Er є лантанойдами, але за властивостями відносяться до різних підгруп, церієва та ітрієва, відповідно. Це вказувало на можливість утворення інших фазових рівноваг у квазіпотрійній системі.

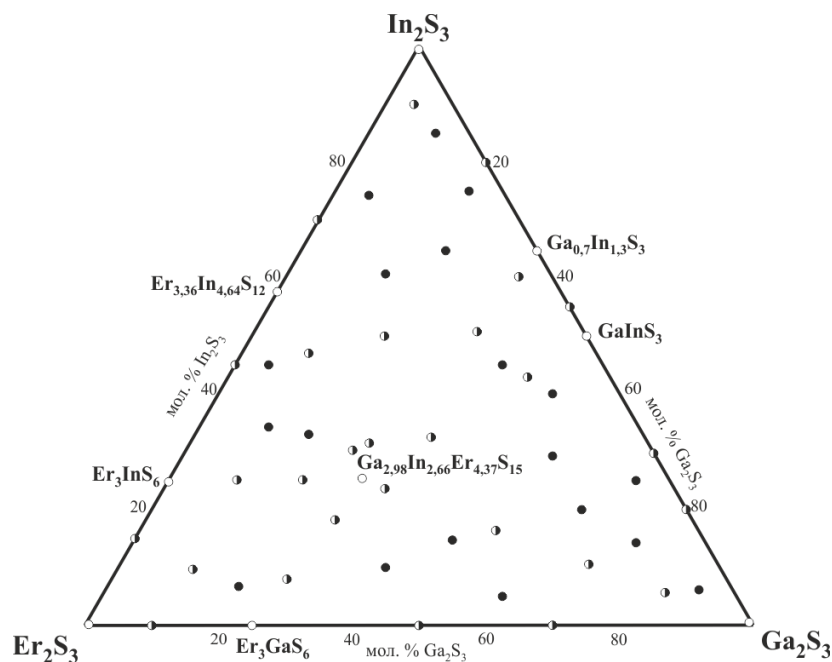


Рис. 4.3. Хімічний і фазовий склад зразків системи  $\text{Ga}_2\text{S}_3 - \text{In}_2\text{S}_3 - \text{Er}_2\text{S}_3$  при 770 К.

При температурі 770 К в ній зафіксоване існування нової тернарної сполуки  $\text{Er}_{3,36}\text{In}_{4,64}\text{S}_{12}$ , яка є ізоструктурною до  $\text{Ho}_{3,36}\text{In}_{4,64}\text{S}_{12}$  та  $\text{Tb}_3\text{In}_5\text{S}_{12}$ , кристалізується в моноклінній сингонії, пр. гр.  $P2/m$ , з параметрами комірки  $a = 10,987(2) \text{ \AA}$ ,  $b = 3,8664(7) \text{ \AA}$ ,  $c = 21,174(4) \text{ \AA}$ ,  $\beta = 96,66(2)^\circ$ . Також встановлено існування нової тетрарної сполуки орієнтовного складу  $\text{Ga}_4\text{In}_2\text{Er}_4\text{S}_{15}$ . Дифрактограма зразка була проіндексована у моноклінній сингонії, з параметрами  $a = 23,5181(17) \text{ \AA}$ ,  $b = 3,8064(3) \text{ \AA}$ ,  $c = 12,5592(9) \text{ \AA}$ ,  $\beta = 90,954(7)^\circ$ , а склад був уточнений до  $\text{Ga}_{2,98}\text{In}_{2,66}\text{Er}_{4,37}\text{S}_{15}$ . Розчинність на основі вихідних компонентів та тернарних сполук не перевищує 2 мол.%. В системі зафіксовано  $\text{Ga}_2\text{S}_3$  (пр. гр.  $Cc$ )  $a = 11,136(2) \text{ \AA}$ ,  $b = 6,407(2) \text{ \AA}$ ,  $c = 7,038(3) \text{ \AA}$ ,  $\beta = 121,2^\circ$ ,  $\text{Er}_2\text{S}_3$ , пр. гр.  $P2_1/m$ ,  $a = 10,723(1) \text{ \AA}$ ,  $b = 3,976(2) \text{ \AA}$ ,  $c = 17,389(2) \text{ \AA}$ ,  $\text{In}_2\text{S}_3$  (пр. гр.  $I4_1/amd$ )  $a = 7,6174(2) \text{ \AA}$ ,  $c = 32,331(2) \text{ \AA}$  [200]. Також зафіксовані тернарні сполуки  $\text{Ga}_{0,7}\text{In}_{1,3}\text{S}_3$  (пр. гр.  $Cmc2_1$ )  $a = 3,811(1) \text{ \AA}$ ,  $b = 19,042(1) \text{ \AA}$ ,  $c = 6,192(1) \text{ \AA}$ ,  $\text{GaInS}_3$  (пр. гр.  $P6_1$ )  $a = 6,652(1) \text{ \AA}$ ,  $c = 17,912(1) \text{ \AA}$ ,  $\text{Er}_3\text{InS}_6$ , пр. гр.  $P2_12_12$ ,  $a = 13,746(2) \text{ \AA}$ ,  $b = 16,794(1) \text{ \AA}$ ,  $c = 3,904(4) \text{ \AA}$ ,  $\text{Er}_3\text{GaS}_6$ , пр. гр.  $Cmc2_1$ ,  $a = 10,363(2) \text{ \AA}$ ,  $b = 13,122(1) \text{ \AA}$ ,  $c = 6,405(1) \text{ \AA}$ . Ці однофазні області утворюють шістнадцять двофазних рівноваг, які виокремлюють вісім трифазних областей (рис. 4.4).

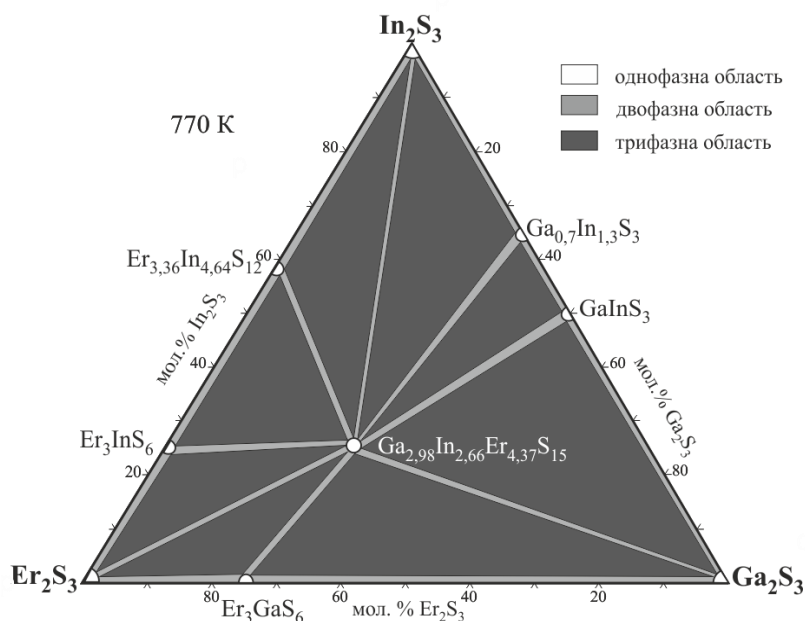


Рис. 4.4. Ізотермічний переріз квазіпотрійної системи  $\text{Ga}_2\text{S}_3 - \text{In}_2\text{S}_3 - \text{Er}_2\text{S}_3$  при 770 К.



### 4.3. Кристалічна структура $\text{Ga}_{2,78}\text{In}_{3,88}\text{Y}_{3,35}\text{S}_{15}$ , $\text{Ga}_{2,98}\text{In}_{2,66}\text{Er}_{4,37}\text{S}_{15}$ , $\text{Ga}_{3,37}\text{In}_{1,26}\text{Tm}_{5,37}\text{S}_{15}$ , $\text{Ga}_{3,46}\text{In}_{1,58}\text{Yb}_{4,96}\text{S}_{15}$ визначена методом монокристалу

При дослідженні фазових рівноваг у системі  $\text{Ga}_2\text{S}_3 - \text{In}_2\text{S}_3 - \text{Er}_2\text{S}_3$  за температури 770 К (розділ 4.2.) було встановлено існування нової тетравної фази, яка мала набір відбить, що вказував на орієнтовний склад  $\text{Ga}_4\text{In}_2\text{Er}_4\text{S}_{15}$ , який було взято за основу та просинтезовано декілька взірців із заміною Er на інші РЗМ, а саме на Sm, Gd, Tb, Dy, Ho, Tm, Yb, Lu, Y. При рентгенофазовому дослідженні було виявлено, що нові фази отримано лише для елементів ітрієвої групи РЗМ, таких як Y, Tm, Yb та встановлено, що вони є ізоструктурними між собою [200, 201]. Хоча Y відрізняється від Er, Tm, Yb, d-елемент і f-елементи, відповідно, але входять до одної групи РЗМ. Умови проведення рентгенівського експерименту та кристалографічні параметри для тетравної фази  $\text{Ga}_{2,78}\text{In}_{3,88}\text{Y}_{3,35}\text{S}_{15}$  наведені в табл. 4.1.

Таблиця 4.1

Кристалографічні характеристики та деталі обрахунку структури тетравної фази складу  $\text{Ga}_{2,78}\text{In}_{3,88}\text{Y}_{3,35}\text{S}_{15}$

Формула	$\text{Ga}_{2,78}\text{In}_{3,88}\text{Y}_{3,35}\text{S}_{15}$
Mr	1417,11
Просторова група	$C2/m$ (№12)
Параметри комірки, Å	$a = 23,4104(6)$ , $b = 3,81242(12)$ , $c = 12,5460(4)$ , $\beta = 90,775(3)^\circ$
$V$ , Å <sup>3</sup>	1119,63(6)
Кількість атомів у комірни	50
$Z$	2
Розрахована густина, г/см <sup>3</sup>	4,203
Коефіцієнт абсорбції, мм <sup>-1</sup>	17,46
Випромінювання і довжина хвилі, Å	Mo K $\alpha$ , 0,71073
Дифрактометр	Kuma KM-4 з CCD детектором
$F(000)$	1293
Інтервал $2\theta$ збору даних	3,224 – 29,397

Продовження табл. 4.1

Інтервали індексів	$-28 \leq h \leq 28; -4 \leq k \leq 4; -15 \leq l \leq 15$
Загальна кількість відбить	1600
Кількість незалежних відбить	1449 ( $R_{\text{інт.}}=0,0218$ )
Метод обрахунку	повноматричний МНК по $F^2$
Дані/обмеження/Параметр	1600/0/83
Критерій узгодження	1,070
$R [I > 2\sigma(I)]$	$R1=0,0162; wR2=0,0297$
$R$ (всі дані)	$R1=0,0206, wR2=0,0306$
Вигляд, колір	голка, чорний
Розмір кристалу, Å	$0,398 \times 0,071 \times 0,039$
Найбільший дифузійний пік та діра, Å <sup>-3</sup>	0,951 та -0,797

Аналіз  $hkl$  індексів отриманих рефлексів вказав на просторову групу симетрії  $C2/m$  (структурний тип – власний). Згодом, при обрахунку структури методом монокристалу, її кристалохімічна формула була уточненена до  $\text{Ga}_{2,78}\text{In}_{3,88}\text{Y}_{3,35}\text{S}_{15}$  [202]. Координати атомів тетрарної фази наведені в табл. 4.2.

У її структурі ПСТ 4і заселена сумішшю атомів М1 складу  $0,619 \text{ Ga} + 0,381 \text{ In}$ , суміш М2 має склад  $0,770 \text{ Ga} + 0,230 \text{ In}$ , статистична суміш М3 має склад  $0,885 \text{ In} + 0,115 \text{ Y}$  та суміш М4:  $0,442 \text{ In} + 0,558 \text{ Y}$ . Атоми Сульфуру займають дві різні ПСТ 2(b) S1 та ПСТ 4і S2, які повністю заселені.

Таблиця 4.2

Атомні координати тетрарної фази складу  $\text{Ga}_{2,78}\text{In}_{3,88}\text{Y}_{3,35}\text{S}_{15}$ 

Атом	ПСТ	$x/a$	$y/b$	$z/c$	Зайнятість
M1	4i	0,09071(2)	0,5	0,42010(2)	0,619 Ga + 0,381 In
M2	4i	0,36141(2)	0,5	0,32976(3)	0,770 Ga + 0,230 In
M3	4i	0,20906(2)	0	0,23854(2)	0,885 In + 0,115 Y
M4	4i	0,01826(2)	0	0,15255(2)	0,442 In + 0,558 Y
Y3	4i	0,33804(2)	0	0,04546(3)	1
S1	2b	0,000000	0,5	0,000000	1
S2	4i	0,01719(4)	0,5	0,29392(7)	1
S3	4i	0,07149(4)	0	0,10145(7)	1
S4	4i	0,12805(3)	0	0,52919(7)	1
S5	4i	0,18435(4)	0,5	0,36496(7)	1
S6	4i	0,25482(3)	0,5	0,10938(7)	1
S7	4i	0,40114(3)	0,5	0,16279(7)	1
S8	4i	0,30653(4)	0	0,35121(8)	1

Розраховані міжатомні відстані та координаційні числа (К.Ч.) атомів у структурі тетрарної фази складу  $\text{Ga}_{2,78}\text{In}_{3,88}\text{Y}_{3,35}\text{S}_{15}$  наведені в табл. 4.3. З таблиці видно, що міжатомні відстані добре узгоджуються із сумами радіусів відповідних іонів.

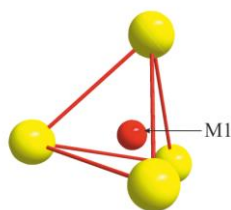


Рис. 4.5. Координаційний многогранник статистичної суміші M1 та M2.

Атомам Ga та In характерне утворення статистичної суміші, тому що їм властива невелике координаційне оточення атомів, наприклад к.ч. = 4 (табл. 4.3). Вони розміщені в центрах тригональних пірамід  $[\text{M11S}_2\text{1S}_5\text{2S}_4]$ ,  $[\text{M21S}_7\text{2S}_8\text{1S}_4]$  (рис.4.5).

Таблиця 4.3

Міжатомні відстані ( $d$ , Å) та координаційні числа (К.Ч.) атомів у структурі фази складу  $\text{Ga}_{2,78}\text{In}_{3,88}\text{Y}_{3,35}\text{S}_{15}$

Атоми		Міжатомні відстані, Å	К.Ч.
M1	– 1S5	2,3078(9)	4
	– 1S2	2,3226(10)	
	– 2S4	2,3926(6)	
M2	– 1S7	2,3036(9)	4
	– 2S8	2,3165(5)	
	– 1S4	2,3502(10)	
M3	– 1S3	2,5428(9)	6
	– 1S5	2,5511(6)	
	– 1S5	2,5512(6)	
	– 1S8	2,6678(10)	
	– 2S6	2,7302(6)	
M4	– 2S2	2,6041(6)	6
	– 1S3	2,6576(8)	
	– 2S1	2,7308(2)	
	– 1S7	2,7463(8)	
Y3	– 2S3	2,7750(6)	7
	– 2S7	2,8149(7)	
	– 2S6	2,8486(6)	
	– 1S6	2,8958(9)	

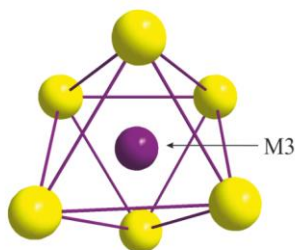


Рис. 4.6. Координаційний многогранник суміші M3.

Статистична суміш M3 має за координаційний многогранник тетрагональну біпіраміду  $[\text{M}32\text{S}_51\text{S}_31\text{S}_82\text{S}_6]$  з координаційним числом 6 (рис. 4.6). До складу цієї суміші входить Ітрій, який прагне до великих координаційних многогранників, з великими к.ч.

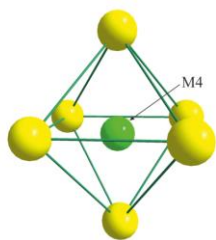


Рис. 4.7. Координаційний многогранник статистичної суміші М4.

Статистична суміш М4 складу  $0,442 \text{ In} + 0,558 \text{ Y}$  має оточення з шести атомів Сульфуру, які формують координаційний многогранник – тетрагональну біпіраміду складу  $[\text{M}42\text{S}_21\text{S}_32\text{S}_11\text{S}_7]$  (рис. 4.7).

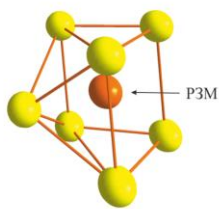


Рис. 4.8. Координаційний многогранник атому Ітрію.

Самі ж атоми Ітрію мають в якості координаційного многогранника одношапочну тригональну призму  $[\text{Y}42\text{S}_31\text{S}_62\text{S}_62\text{S}_7]$  з координаційним числом 7 (рис. 4.8). Для перевірки елементного складу монокристалів

був проведений EDAX аналіз, результати наведено в табл. 4.4 та в Додатку В, рис. В.1. Як видно, результати розрахунку та елементного аналізу добре узгоджуються між собою.

Таблиця 4.4

Результати EDAX аналізу  $\text{Ga}_{2,78}\text{In}_{3,88}\text{Y}_{3,35}\text{S}_{15}$

Розраховані	Дані EDAX аналізу, ат. %			
	Ga	In	Y	S
$\text{Ga}_{11,12}\text{In}_{15,52}\text{Y}_{13,4}\text{S}_{60}$	10,89	16,43	11,64	61,04
	09,94	16,70	10,26	63,10
	11,50	15,91	12,43	60,16
	Середнє значення			
	10,78	16,35	11,44	61,43

Умови проведення рентгенівського експерименту та кристалографічні параметри  $\text{Ga}_{2,98}\text{In}_{2,66}\text{Er}_{4,37}\text{S}_{15}$  наведені в табл. 4.5.

Аналіз  $hkl$  індексів рефлексів вказав на просторову групу симетрії  $C2/m$ . При обрахунку структури методом монокристалу, кристалохімічна формула тетрарної фази була уточненена як  $\text{Ga}_{2,98}\text{In}_{2,66}\text{Er}_{4,37}\text{S}_{15}$  [202].

Атомні координати тетрарної фази складу  $\text{Ga}_{2,98}\text{In}_{2,66}\text{Er}_{4,37}\text{S}_{15}$  наведені в табл. 4.6. У структурі  $\text{Ga}_{2,98}\text{In}_{2,66}\text{Er}_{4,37}\text{S}_{15}$  існує чотири статистичні суміші атомів. Зокрема, статистичні суміші Галію та Індію, M1 та M2, складів  $0,672 \text{ Ga} + 0,328 \text{ In}$  та  $0,817 \text{ Ga} + 0,183 \text{ In}$ , відповідно. Вони розміщені в центрах тригональних пірамід  $[\text{M}1\text{S}_2\text{S}_5\text{S}_4]$ ,  $[\text{M}2\text{S}_7\text{S}_8\text{S}_1\text{S}_4]$ , отже володіють координаційним числом 4. До складу статистичної суміші M3 входить  $0,675 \text{ In} + 0,325 \text{ Er}$ , отже повинно бути більше координаційне число, через наявність атома РЗМ, який має більший радіус. Координаційним многогранником навколо M3 є тетрагональна біпіраміда  $[\text{M}3\text{S}_5\text{S}_3\text{S}_8\text{S}_6]$  з координаційним числом 6. Статистична суміш M4 складу  $0,143 \text{ In} + 0,857 \text{ Er}$ ,

Таблиця 4.5

Кристалографічні характеристики та деталі обрахунку структури тетрарної фази складу  $\text{Ga}_{2,98}\text{In}_{2,66}\text{Er}_{4,37}\text{S}_{15}$

Формула	$\text{Ga}_{2,98}\text{In}_{2,66}\text{Er}_{4,37}\text{S}_{15}$
Mr	1723,75
Просторова група	$C2/m$ (№12)
Параметри комірки, Å	$a = 23,5181(17)$ , $b = 3,8064(3)$ , $c = 12,5592(9)$ , $\beta = 90,954(7)^\circ$
$V$ , Å <sup>3</sup>	1124,14(14)
Кількість атомів у комірни	50
$Z$	2
Розрахована густина, г/см <sup>3</sup>	5,093
Коефіцієнт абсорбції, мм <sup>-1</sup>	23,656
Випромінювання і довжина хвилі, Å	Mo K $\alpha$ , 0,71073

Продовження табл. 4.5

Дифрактометр	Kuma KM-4 з CCD детектором
$F(000)$	1519
Інтервал $2\theta$ збору даних	3,2446 – 28,161
Інтервали індексів	$-28 \leq h \leq 28$ ; $-4 \leq k \leq 4$ ; $-15 \leq l \leq 15$
Загальна кількість відбить	1339
Кількість незалежних відбить	1009 ( $R_{\text{інт.}}=0,0569$ )
Метод обрахунку	повноматричний МНК по $F^2$
Дані/обмеження/Параметр	1339/0/81
Критерій узгодження	1,038
$R [I > 2\sigma(I)]$	$R1=0,0380$ , $wR2=0,0611$
$R$ (всі дані)	$R1=0,0643$ , $wR2=0,0680$
Вигляд, колір	призма, чорний
Розмір кристалу, Å	$0,092 \times 0,041 \times 0,034$
Найбільший дифузійний пік та діра, Å <sup>-3</sup>	1,696 та -2,082

також містить РЗМ, який тяжіє до більших координаційних чисел. Тому її оточення формує тетрагональну біпіраміду  $[M42S_21S_32S_11S_7]$  в якості координаційного многогранника з координаційним числом 6. Самі ж атоми Er мають в якості координаційного многогранника одношапочну тригональну призму  $[Er42S_31S_62S_62S_7]$  з координаційним числом 7. Як відомо, великі координаційні числа характерні для атомів РЗМ, які можуть мати к.ч. 6, 7, 8, 9.

Розраховані міжатомні відстані та координаційні числа (К.Ч.) атомів у структурі тетрарної фази складу  $Ga_{2,98}In_{2,66}Er_{4,37}S_{15}$ , наведені в табл. 4.7. Міжатомні відстані добре узгоджуються із сумами радіусів відповідних іонів.

Таблиця 4.6

Атомні координати тетрарної фази складу  $\text{Ga}_{2,98}\text{In}_{2,66}\text{Er}_{4,37}\text{S}_{15}$ 

Атом	ПСТ	$x/a$	$y/b$	$z/c$	Зайнятість
M1	4i	0,09099(6)	0,5	0,42281(11)	0,672 Ga+0,328 In
M2	4i	0,36153(6)	0,5	0,32885(12)	0,817 Ga+0,183 In
M3	4i	0,01741(3)	0	0,23841(8)	0,675 In+0,325 Er
M4	4i	0,20952(4)	0	0,15119(6)	0,143 In+0,857 Er
Er3	4i	0,33715(3)	0	0,04489(6)	1
S1	2b	0,000000	0,5	0,000000	1
S2	4i	0,01893(17)	0,5	0,2954(3)	1
S3	4i	0,12839(14)	0	0,0991(3)	1
S4	4i	0,07141(16)	0	0,5307(3)	1
S5	4i	0,18365(16)	0,5	0,3663(3)	1
S6	4i	0,25547(14)	0,5	0,1089(3)	1
S7	4i	0,40001(15)	0,5	0,1624(3)	1
S8	4i	0,30736(16)	0	0,3504(3)	1

Для перевірки елементного складу монокристалу був проведений EDAX аналіз. Результати наведено в табл. 4.8. та на рис. В2. Як видно, результати розрахунку та елементного аналізу добре узгоджуються між собою.

Таблиця 4.7

Міжатомні відстані ( $d$ , Å) та координаційні числа (К.Ч.) атомів у структурі  $\text{Ga}_{2,98}\text{In}_{2,66}\text{Er}_{4,37}\text{S}_{15}$

Атоми		Міжатомні відстані, Å	К.Ч.
M1	– 1S2	2,311(4)	4
	– 1S5	2,303(4)	
	– 2S4	2,385(3)	
M2	– 1S7	2,292(4)	4
	– 2S8	2,309(2)	
	– 1S4	2,347(4)	



Продовження табл. 4.7

M3	– 2S5	2,570(3)	6
	– 1S3	2,567(4)	
	– 1S8	2,676(4)	
	– 2S6	2,737(3)	
M4	– 2S2	2,627(3)	6
	– 1S3	2,701(4)	
	– 2S1	2,7147(5)	
	– 1S7	2,767(4)	
Er3	– 2S3	2,757(3)	7
	– 2S7	2,813(3)	
	– 2S6	2,830(3)	
	– 1S6	2,887(3)	

Таблиця 4.8

Результати EDAX аналізу тетрарної фази складу  $\text{Ga}_{2,98}\text{In}_{2,66}\text{Er}_{4,37}\text{S}_{15}$ 

Розраховані	Дані EDAX аналізу, ат. %			
	Ga	In	Er	S
$\text{Ga}_{11,92}\text{In}_{10,64}\text{Er}_{17,48}\text{S}_{60}$	13,63	12,62	16,78	57,98
	11,05	11,51	18,50	58,95
	11,07	12,29	17,96	58,68
	Середнє значення			
	11,92	11,92	11,92	11,92

Умови проведення рентгенівського експерименту та кристалографічні параметри Тулійвмісної фази наведені в табл. 4.9. Аналіз  $hkl$  індексів рефлексів вказав на просторову групу симетрії  $C2/m$  (структурний тип – власний). При обрахунку структури методом монокристалу її кристалохімічна формула була уточненена до  $\text{Ga}_{3,37}\text{In}_{1,26}\text{Tm}_{5,37}\text{S}_{15}$  [202]. В структурі утворюється 3 статистичні суміші, на відміну від інших тетрарних сполук, де їх є 4. Атоми Тулію займаючи одну правильну систему точок, кристалографічно відрізняються, і діляться на Tm2 та Tm3 (табл. 4.10).

Таблиця 4.9

Кристалографічні характеристики та деталі обрахунку структури тетрарної фази складу  $\text{Ga}_{3,37}\text{In}_{1,26}\text{Tm}_{5,37}\text{S}_{15}$

Формула	$\text{Ga}_{3,37}\text{In}_{1,26}\text{Tm}_{5,37}\text{S}_{15}$
Mr	1767.30
Просторова група	$C2/m$ (№12)
Параметри комірки, Å	$a=23,5474(8)$ , $b=3,78634(15)$ $c=12,5164(4)$ , $\beta=90,988(3)^\circ$
$V$ , Å <sup>3</sup>	1115,78(7)
Кількість атомів у комірці	50
$Z$	2
Розрахована густина, г/см <sup>3</sup>	5,260
Коефіцієнт абсорбції, мм <sup>-1</sup>	27,757
Випромінювання і довжина хвилі, Å	Mo K $\alpha$ , 0,71073
Дифрактометр	Kuma KM-4 з CCD детектором
$F(000)$	1553
Інтервал $2\theta$ збору даних	3,2110 – 30,778
Інтервали індексів	$-33 \leq h \leq 32$ ; $-5 \leq k \leq 5$ ; $-18 \leq l \leq 17$
Загальна кількість відбить	1906
Кількість незалежних відбить	1783 ( $R_{\text{int.}}=0,0239$ )
Метод обрахунку	повноматричний МНК по $F^2$
Дані/обмеження/Параметр	1906/0/80
Критерій узгодження	1,133
$R [I > 2\sigma(I)]$	$R1=0,0156$ , $wR2=0,0307$
$R$ (всі дані)	$R1=0,0184$ , $wR2=0,0313$
Вигляд, колір	призма, чорний
Розмір кристалу, Å	0,201×0,03×0,019
Найбільший дифузійний пік та діра, Å <sup>-3</sup>	0,963 and -1,473

Таблиця 4.10

Атомні координати тетрарної фази складу  $\text{Ga}_{3,37}\text{In}_{1,26}\text{Tm}_{5,37}\text{S}_{15}$ 

Атом	ПСТ	$x/a$	$y/b$	$z/c$	Зайнятість
M1	4i	0,09059(2)	0,5	0,42346(3)	0,782 Ga+0,218 In
M2	4i	0,36244(2)	0,5	0,33014(3)	0,905 Ga+0,095 In
M3	4i	0,21032(2)	0	0,23832(2)	0,317 In+0,683 Tm
Tm2	4i	0,01730(2)	0	0,15115(2)	1
Tm3	4i	0,33776(2)	0	0,04507(2)	1
S1	2b	0,000000	0,5	0,000000	1
S2	4i	0,01993(5)	0,5	0,29591(8)	1
S3	4i	0,12767(4)	0	0,09746(8)	1
S4	4i	0,07127(4)	0	0,53006(8)	1
S5	4i	0,18178(5)	0,5	0,36820(9)	1
S6	4i	0,25633(4)	0,5	0,10919(8)	1
S7	4i	0,40010(4)	0,5	0,16345(8)	1
S8	4i	0,30868(5)	0	0,35085(9)	1

У структурі статистична суміш M1 з координаційним числом 4, розміщена в центрі тригональної піраміди  $[\text{M11S}_2\text{1S}_5\text{2S}_4]$ , статистична суміш M2 розміщена в центрі тригональної піраміди  $[\text{M21S}_7\text{2S}_8\text{1S}_4]$ , її координаційне число 4; статистична суміш M3 – у центрі тетрагональної біпіраміди  $[\text{M32S}_5\text{1S}_3\text{1S}_8\text{2S}_6]$  з координаційним числом 6. Атоми Tm2 з координаційним числом 6 мають тетрагональнобіпірамідальне оточення  $[\text{Tm22S}_2\text{1S}_3\text{2S}_1\text{1S}_7]$ . Атоми Tm3 має за координаційний многогранник одношапочну тригональну призму  $[\text{Tm42S}_3\text{1S}_6\text{1S}_6\text{1S}_6\text{2S}_7]$  з координаційним числом 7. Координаційні числа (К.Ч.) та розраховані міжатомні відстані атомів у структурі  $\text{Ga}_{3,37}\text{In}_{1,26}\text{Tm}_{5,37}\text{S}_{15}$  наведені в табл. 4.11. Результати EDAX аналізу (табл. 4.12, рис. В.3) добре узгоджуються із кристалохімічною формулою  $\text{Ga}_{3,37}\text{In}_{1,26}\text{Tm}_{5,37}\text{S}_{15}$ .

Таблиця 4.11

Координаційні числа атомів у структурі тетрарної фази складу  $\text{Ga}_{3,37}\text{In}_{1,26}\text{Tm}_{5,37}\text{S}_{15}$

Атоми		Міжатомні відстані, Å	К.Ч.
M1	– 1S5	2,2672(12)	4
	– 1S2	2,2861(11)	
	– 2S4	2,3648(7)	
M2	– 1S7	2,2810(11)	4
	– 2S8	2,2945(7)	
	– 1S4	2,3247(11)	
M3	– 1S3	2,6034(10)	6
	– 2S5	2,5916(7)	
	– 1S8	2,6899(11)	
	– 2S6	2,7258(7)	
Tm2	– 2S2	2,6205(7)	6
	– 1S3	2,6957(10)	
	– 2S1	2,70228(14)	
	– 1S7	2,7666(10)	
Tm3	– 2S3	2,7348(7)	7
	– 2S7	2,8034(7)	
	– 1S6	2,8210(7)	
	– 1S6	2,8211(7)	
	– 1S6	2,9136(10)	

Таблиця 4.12

Результати EDAX аналізу  $\text{Ga}_{3,37}\text{In}_{1,26}\text{Tm}_{5,37}\text{S}_{15}$

Розраховані	Дані EDAX аналізу, ат. %			
$\text{Ga}_{13,48}\text{In}_{5,04}\text{Tm}_{21,48}\text{S}_{60}$	Ga	In	Tm	S
	13,97	05,68	24,96	55,40
	15,59	05,33	26,33	52,75
	13,18	07,43	22,96	56,43
	Середнє значення			
	14,25	14,25	14,25	14,25

Аналіз *hkl* індексів рефлексів отриманих для Ітербійвмісної фази вказав на просторову групу симетрії  $C2/m$  (структурний тип – власний). При обрахунку структури методом монокристалу [202] кристалохімічна формула була уточнена до  $\text{Ga}_{3,46}\text{In}_{1,58}\text{Yb}_{4,96}\text{S}_{15}$  (табл. 4.13, 4.14).

Таблиця 4.13

Кристалографічні характеристики та деталі обрахунку структури тетрарної фази складу  $\text{Ga}_{3,46}\text{In}_{1,58}\text{Yb}_{4,96}\text{S}_{15}$

Формула	$\text{Ga}_{3,46}\text{In}_{1,58}\text{Yb}_{4,96}\text{S}_{15}$
Mr	1762,26
Просторова група	$C2/m$ (№12)
Параметри комірки, Å	$a=23,4427(7)$ , $b=3,77641(8)$ , $c=12,4970(3)$ , $\beta=90,970(2)^\circ$
$V$ , Å <sup>3</sup>	1106,19(5)
Кількість атомів у комірці	50
$Z$	2
Розрахована густина, г/см <sup>3</sup>	5,291
Коефіцієнт абсорбції, мм <sup>-1</sup>	27,908
Випромінювання і довжина хвилі, Å	Mo K $\alpha$ , 0,71073
Дифрактометр	Kuma KM-4 з CCD детектором
$F(000)$	1544
Інтервал $2\theta$ збору даних	3,239 – 32,723
Інтервали індексів	$-33 \leq h \leq 34$ ; $-5 \leq k \leq 5$ ; $-18 \leq l \leq 18$
Загальна кількість відбить	2210
Кількість незалежних відбить	2040 ( $R_{\text{int.}}=0,0256$ )
Метод обрахунку	повноматричний МНК по $F^2$
Дані/обмеження/Параметр	2210/0/81
Критерій узгодження	1,118
$R$ [ $I > 2\sigma(I)$ ]	$R1=0,0156$ , $wR2=0,0268$
$R$ (всі дані)	$R1=0,0196$ , $wR2=0,0276$
Вигляд, колір	чорний, голка
Розмір кристалу, Å	0,303×0,020×0,013
Найбільший дифузійний пік та діра, Å <sup>-3</sup>	0,963 and -1,122

Атомні координати тетрарні фази  $\text{Ga}_{3,46}\text{In}_{1,58}\text{Yb}_{4,96}\text{S}_{15}$ 

Атом	ПСТ	$x/a$	$y/b$	$z/c$	Зайнятість
M1	4i	0,09051(2)	0,5	0,42260(3)	0,818 Ga+0,182 In
M2	4i	0,36213(2)	0,5	0,33005(3)	0,910 Ga+0,090 In
M3	4i	0,21024(2)	0	0,23795(2)	0,438 In+0,562 Yb
M4	4i	0,01715(2)	0	0,15082(2)	0,080 In+0,920 Yb
Yb3	4i	0,33765(2)	0	0,04453(2)	1
S1	2b	0,000000	0,5	0,000000	1
S2	4i	0,01952(4)	0,5	0,29531(7)	1
S3	4i	0,12773(4)	0	0,09793(7)	1
S4	4i	0,07132(4)	0	0,52958(7)	1
S5	4i	0,18197(4)	0,5	0,36753(7)	1
S6	4i	0,25620(4)	0,5	0,10872(7)	1
S7	4i	0,39997(4)	0,5	0,16296(7)	1
S8	4i	0,30800(4)	0	0,35152(8)	1

У структурі  $\text{Ga}_{3,46}\text{In}_{1,58}\text{Yb}_{4,96}\text{S}_{15}$  статистичні суміші M1 та M2 з координаційним числом 4, розміщені в центрах тригональних пірамід  $[\text{M11S}_2\text{1S}_5\text{2S}_4]$ ,  $[\text{M21S}_7\text{2S}_8\text{1S}_4]$ ; статистична суміш M3, M4 – у тетрагональних біпірамідах  $[\text{M32S}_5\text{1S}_3\text{1S}_8\text{2S}_6]$ ,  $[\text{M42S}_2\text{1S}_3\text{2S}_1\text{1S}_7]$  з координаційними числами 6. Навколо атомів Yb формується координаційне оточення у вигляді одношарочної тригональної призми  $[\text{Yb32S}_3\text{1S}_6\text{1S}_6\text{1S}_6\text{1S}_7\text{1S}_7]$ , отже Yb має координаційне число 7. Розраховані міжатомні відстані та координаційні числа (К.Ч.) атомів у структурі  $\text{Ga}_{3,46}\text{In}_{1,58}\text{Yb}_{4,96}\text{S}_{15}$  наведені в табл. 4.15. З таблиці видно, що міжатомні відстані добре узгоджуються із сумами радіусів відповідних іонів.

Таблиця 4.15

Міжатомні відстані та координаційні числа (К.Ч.) атомів у структурі фази складу  $\text{Ga}_{3,46}\text{In}_{1,58}\text{Yb}_{4,96}\text{S}_{15}$

Атоми		Міжатомні відстані, Å	К.Ч.
M1	– 1S2	2,2826(10)	4
	– 1S5	2,2630(10)	
	– 2S4	2,3612(6)	
M2	– 1S7	2,2826(9)	4
	– 2S8	2,2932(6)	
	– 1S4	2,3279(10)	
M3	– 2S5	2,5813(6)	6
	– 1S3	2,5863(9)	
	– 1S8	2,6751(9)	
	– 1S6	2,7189(6)	
	– 1S6	2,7190(6)	
M4	– 2S2	2,6126(6)	6
	– 1S3	2,6859(9)	
	– 2S1	2,69328(12)	
	– 1S7	2,7538(9)	
Yb3	– 2S3	2,7282(6)	7
	– 1S7	2,7959(6)	
	– 1S7	2,7960(6)	
	– 1S6	2,8118(6)	
	– 1S6	2,8119(6)	
	– 1S6	2,8923(9)	

Був проведений EDAX аналіз для перевірки елементного складу монокристалу фази, результати якого добре узгоджуються з отриманою кристалохімічною формулою і наведені в табл. 4.16 та на рис. В.4 у Додатку В. Кристалохімічні склади усіх чотирьох нових тетрарних фаз також можна подати у вигляді загальних формул  $\text{Ga}_{2(2-x)}\text{In}_{2(1+x-y+z)}\text{Y}(\text{Er},\text{Yb})_{2(2+y-z)}\text{S}_{15}$ ,  $\text{Ga}_{2(2-x)}\text{In}_{2(1+x-y+z)}\text{Tm}_{2(2+y)}\text{S}_{15}$  (де  $x$  – сумарне значення зайнятості позицій In1, In2;  $y$  – значення зайнятості РЗМ;  $z$  – значення зайнятості In4). Обраховані кристалічні структури зображені на рис. 4.9 на прикладі  $\text{Ga}_{2,98}\text{In}_{2,66}\text{Er}_{4,37}\text{S}_{15}$ . У структурах інших фаз з Y(Tm,Yb) спостерігаємо той же мотив розміщення координаційних многогранників.

Таблиця 4.16

Результати EDAX аналізу фази складу  $\text{Ga}_{3,46}\text{In}_{1,58}\text{Yb}_{4,96}\text{S}_{15}$

Розраховані	Дані EDAX аналізу, ат. %			
	Ga	In	Yb	S
$\text{Ga}_{13,84}\text{In}_{6,32}\text{Yb}_{19,84}\text{S}_{60}$	12,33	08,31	18,82	60,53
	12,27	07,32	20,29	60,12
	11,32	07,53	18,32	62,84
	Середнє значення			
	11,97	07,72	19,17	61,16

Анізотропні теплові параметри фаз  $\text{Ga}_{2,78}\text{In}_{3,88}\text{Y}_{3,35}\text{S}_{15}$ ,  $\text{Ga}_{2,98}\text{In}_{2,66}\text{Er}_{4,37}\text{S}_{15}$ ,  $\text{Ga}_{3,37}\text{In}_{1,26}\text{Tm}_{5,37}\text{S}_{15}$ ,  $\text{Ga}_{3,46}\text{In}_{1,58}\text{Yb}_{4,96}\text{S}_{15}$  наведені у табл. 4.17–4.20.

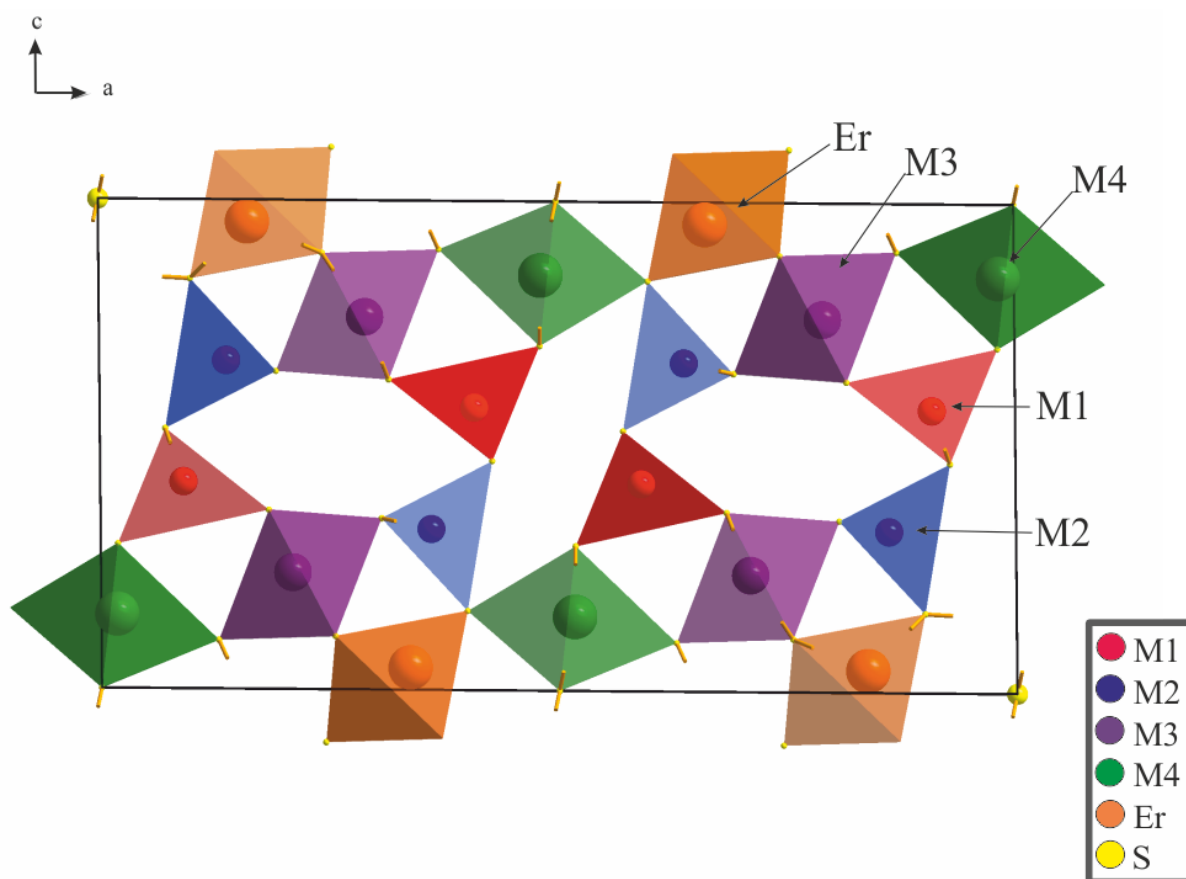


Рис. 4.9. Елементарна комірка та координаційні многогранники у структурі  $\text{Ga}_{2,98}\text{In}_{2,66}\text{Er}_{4,37}\text{S}_{15}$ .



Таблиця 4.17

Анізотропні параметри фази складу  $\text{Ga}_{2,78}\text{In}_{3,88}\text{Y}_{3,35}\text{S}_{15}$ 

Атом	$U_{\text{екв.}}, \text{\AA}^2$	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{23}$	$U_{13}$	$U_{12}$
M1	0,01336(11)	0,01498(18)	0,01228(17)	0,01284(18)	0	0,00052(13)	0
M2	0,01304(12)	0,01558(19)	0,01194(19)	0,01153(19)	0	-0,00210(13)	0
M3	0,01363(9)	0,01488(14)	0,01274(14)	0,01323(15)	0	-0,00092(10)	0
M4	0,01366(10)	0,01343(15)	0,01204(16)	0,01554(17)	0	0,00086(11)	0
Y3	0,01393(10)	0,01820(18)	0,00815(16)	0,01536(19)	0	-0,00332(14)	0
S1	0,0263(3)	0,0545(10)	0,0119(6)	0,0124(7)	0	-0,0011(6)	0
S2	0,0174(2)	0,0244(5)	0,0140(4)	0,0139(4)	0	0,0015(4)	0
S3	0,01268(18)	0,0118(4)	0,0127(4)	0,0135(4)	0	0,0001(3)	0
S4	0,01751(19)	0,0144(4)	0,0207(4)	0,0173(5)	0	-0,0019(3)	0
S5	0,01562(19)	0,0181(4)	0,0139(4)	0,0149(4)	0	0,0022(4)	0
S6	0,01140(18)	0,0128(4)	0,0098(4)	0,0116(4)	0	0,0004(3)	0
S7	0,01363(18)	0,0171(4)	0,0141(4)	0,0139(4)	0	-0,0021(3)	0
S8	0,0204(2)	0,0129(4)	0,0164(4)	0,0275(5)	0	-0,0071(4)	0

$U_{\text{екв.}}$  визначається як 1/3 ортогоналізованого тензора  $U_{ij}$ . Показник анізотропного температурного фактора приймає форму:  $-2\pi^2[h^2a^{*2}U_{11} + \dots + 2hka^*b^*U_{12}]$  (3.1)

Анізотропні параметри фази складу  $\text{Ga}_{2,98}\text{In}_{2,66}\text{Er}_{4,37}\text{S}_{15}$ 

Атом	$U_{\text{екв.}}, \text{\AA}^2$	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{23}$	$U_{13}$	$U_{12}$
M1	0,0132(5)	0,0163(9)	0,0140(9)	0,0093(8)	0	-0,0007(6)	0
M2	0,0133(6)	0,0167(9)	0,0135(10)	0,0095(9)	0	-0,0035(6)	0
M3	0,0136(4)	0,0158(6)	0,0136(6)	0,0112(6)	0	-0,0025(4)	0
M4	0,0112(3)	0,0134(4)	0,0112(5)	0,0091(4)	0	-0,0011(3)	0
Er3	0,0127(2)	0,0164(4)	0,0099(4)	0,0117(4)	0	-0,0035(3)	0
S1	0,0184(13)	0,035(3)	0,012(3)	0,008(3)	0	-0,005(2)	0
S2	0,0173(9)	0,028(2)	0,013(2)	0,011(2)	0	-0,0026(16)	0
S3	0,0135(8)	0,0135(19)	0,015(2)	0,012(2)	0	0,0012(15)	0
S4	0,0176(9)	0,0174(19)	0,021(2)	0,014(2)	0	-0,0052(16)	0
S5	0,0165(9)	0,020(2)	0,016(2)	0,014(2)	0	0,0013(16)	0
S6	0,0096(8)	0,0147(18)	0,0085(19)	0,0057(18)	0	-0,0010(14)	0
S7	0,0138(8)	0,0156(19)	0,015(2)	0,011(2)	0	-0,0025(15)	0
S8	0,0189(9)	0,021(2)	0,017(2)	0,018(2)	0	-0,0059(17)	0

Таблиця 4.19

Анізотропні параметри фази складу  $\text{Ga}_{3,37}\text{In}_{1,26}\text{Tm}_{5,37}\text{S}_{15}$ 

Атом	$U_{\text{екв}}, \text{\AA}^2$	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{23}$	$U_{13}$	$U_{12}$
M1	0,01172(14)	0,0148(2)	0,0104(2)	0,0100(2)	0	-0,00019(15)	0
M2	0,01014(15)	0,0121(2)	0,0095(2)	0,0088(2)	0	-0,00141(15)	0
M3	0,01014(7)	0,01058(11)	0,00933(11)	0,01047(11)	0	-0,00059(7)	0
Tm2	0,00895(5)	0,01045(9)	0,00734(9)	0,00905(8)	0	-0,00030(6)	0
Tm3	0,00955(5)	0,01107(9)	0,00607(9)	0,01148(9)	0	-0,00080(6)	0
S1	0,0130(3)	0,0256(8)	0,0060(7)	0,0072(6)	0	-0,0034(5)	0
S2	0,0133(2)	0,0230(5)	0,0082(5)	0,0085(4)	0	-0,0013(4)	0
S3	0,00935(19)	0,0083(4)	0,0094(5)	0,0103(4)	0	0,0009(3)	0
S4	0,0126(2)	0,0117(5)	0,0146(5)	0,0113(4)	0	-0,0022(4)	0
S5	0,0142(2)	0,0182(5)	0,0117(5)	0,0128(5)	0	0,0049(4)	0
S6	0,00809(18)	0,0092(4)	0,0066(5)	0,0085(4)	0	0,0005(3)	0
S7	0,00941(19)	0,0082(4)	0,0105(5)	0,0095(4)	0	-0,0006(3)	0
S8	0,0147(2)	0,0128(5)	0,0100(5)	0,0210(5)	0	-0,0048(4)	0

Анізотропні параметри фази складу  $\text{Ga}_{3,46}\text{In}_{1,58}\text{Yb}_{4,96}\text{S}_{15}$ 

Атом	$U_{\text{екв}}, \text{\AA}^2$	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{23}$	$U_{13}$	$U_{12}$
M1	0,01125(11)	0,0138(2)	0,01053(17)	0,00944(18)	0	-0,00003(13)	0
M2	0,01051(12)	0,0127(2)	0,01007(18)	0,00869(19)	0	-0,00115(13)	0
M3	0,01051(6)	0,01142(10)	0,00968(9)	0,01040(9)	0	-0,00064(6)	0
M4	0,00871(5)	0,01010(8)	0,00747(7)	0,00855(8)	0	0,00001(5)	0
Yb3	0,01007(4)	0,01220(8)	0,00691(7)	0,01105(8)	0	-0,00092(5)	0
S1	0,0137(2)	0,0268(7)	0,0068(5)	0,0074(5)	0	-0,0034(5)	0
S2	0,01332(17)	0,0218(5)	0,0097(4)	0,0084(4)	0	-0,0012(3)	0
S3	0,00969(15)	0,0086(4)	0,0104(3)	0,0101(4)	0	0,0007(3)	0
S4	0,01285(17)	0,0118(4)	0,0153(4)	0,0114(4)	0	-0,0015(3)	0
S5	0,01410(17)	0,0175(5)	0,0121(4)	0,0129(4)	0	0,0047(3)	0
S6	0,00860(15)	0,0098(4)	0,0076(3)	0,0085(4)	0	0,0006(3)	0
S7	0,00995(16)	0,0093(4)	0,0115(4)	0,0091(4)	0	-0,0005(3)	0
S8	0,01450(18)	0,0130(4)	0,0105(4)	0,0199(5)	0	-0,0044(3)	0

#### 4.4. Фазові рівноваги у системах $\text{Ga}_2\text{S}_3 - \text{La}_2\text{S}_3 - \text{A}^{\text{I}}\text{Y}$ ( $\text{A}^{\text{I}} - \text{Cu, Ag; Y} - \text{Br, I}$ )

При дослідженні систем  $\text{In}_2\text{S}(\text{Se})_3 - \text{CuI}$  ми зафіксували утворення тетрарних сполук, що належать до більшої групи  $\text{A}^{\text{I}}\text{B}^{\text{III}}\text{X}_3\text{Y}$  ( $\text{A}^{\text{I}} - \text{Cu, Ag; B}^{\text{III}} - \text{Ga, In; X} - \text{S, Se; Y} - \text{Cl, Br, I}$ ) (розділи 3.1.1, 3.1.2). Оскільки в системі  $\text{Ga}_2\text{S}_3 - \text{La}_2\text{S}_3$  утворюються тернарні сполуки  $\text{LaGaS}_3$  та  $\text{La}_3\text{Ga}_{1,67}\text{S}_7$ , і відомо про формування області склування (для метастабільного стану системи), ми вирішили дослідити спершу системи утворені сульфідами  $\text{Ga}(\text{III})$ ,  $\text{La}(\text{III})$  та  $\text{A}^{\text{I}}\text{Y}$  ( $\text{A}^{\text{I}} - \text{Cu, Ag; Y} - \text{Br, I}$ ) в рівноважному стані.

##### 4.4.1. Ізотермічний переріз системи $\text{Ga}_2\text{S}_3 - \text{La}_2\text{S}_3 - \text{CuI}$ при 770 К

За результатами РФА побудовано ізотермічний переріз системи  $\text{Ga}_2\text{S}_3 - \text{La}_2\text{S}_3 - \text{CuI}$  при 770 К (рис. 4.10) [203]. Встановлено існування нової тетрарної сполуки  $\text{CuGa}_2\text{S}_3\text{I}$ , яка кристалізується в тетрагональній сингонії, пр. гр. *I*-4, структура якої буде описана в розділі 3.4.3.

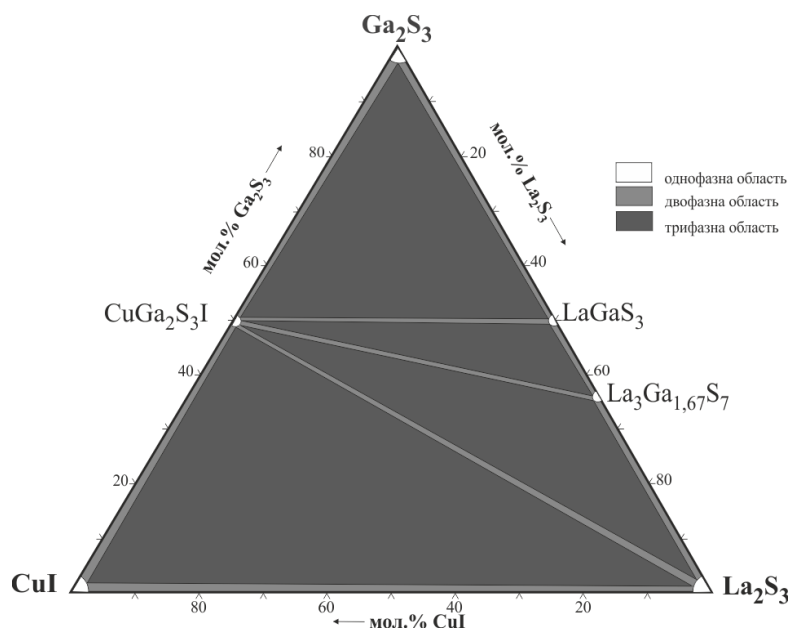


Рис. 4.10. Ізотермічний переріз системи  $\text{Ga}_2\text{S}_3 - \text{La}_2\text{S}_3 - \text{CuI}$  при 770 К.

Встановлено існування трьох двофазних рівноваг  $\text{CuGa}_2\text{S}_3\text{I} - \text{LaGaS}_3$ ,  $\text{CuGa}_2\text{S}_3\text{I} - \text{La}_3\text{Ga}_{1,67}\text{S}_7$ ,  $\text{CuGa}_2\text{S}_3\text{I} - \text{La}_2\text{S}_3$ , які ділять квазіпотрійну систему на чотири підсистеми  $\text{CuGa}_2\text{S}_3\text{I} - \text{Ga}_2\text{S}_3 - \text{LaGaS}_3$ ,  $\text{CuGa}_2\text{S}_3\text{I} - \text{LaGaS}_3 -$

$\text{La}_3\text{Ga}_{1,67}\text{S}_7$ ,  $\text{CuGa}_2\text{S}_3\text{I} - \text{La}_2\text{S}_3 - \text{La}_3\text{Ga}_{1,67}\text{S}_7$ ,  $\text{CuGa}_2\text{S}_3\text{I} - \text{La}_2\text{S}_3 - \text{CuI}$  і окреслюють відповідні трифазні поля.

#### 4.4.2. Ізотермічний переріз системи $\text{Ga}_2\text{S}_3 - \text{La}_2\text{S}_3 - \text{AgBr}$ при 670 К

На основі результатів РФА побудовано ізотермічний переріз системи  $\text{Ga}_2\text{S}_3 - \text{La}_2\text{S}_3 - \text{AgBr}$  при 670 К (рис. 4.11). Встановлено утворення нової тетрарної сполуки  $\text{AgGa}_2\text{S}_3\text{Br}$ , яка була проіндексована в тетрагональній сингонії. Отримати якісну дифрактограму для обрахунку її структури не вдалося. Існують однофазні області:  $\text{AgBr}$ , пр. гр.  $F-43m$ ,  $a = 4,476(5) \text{ \AA}$ ,

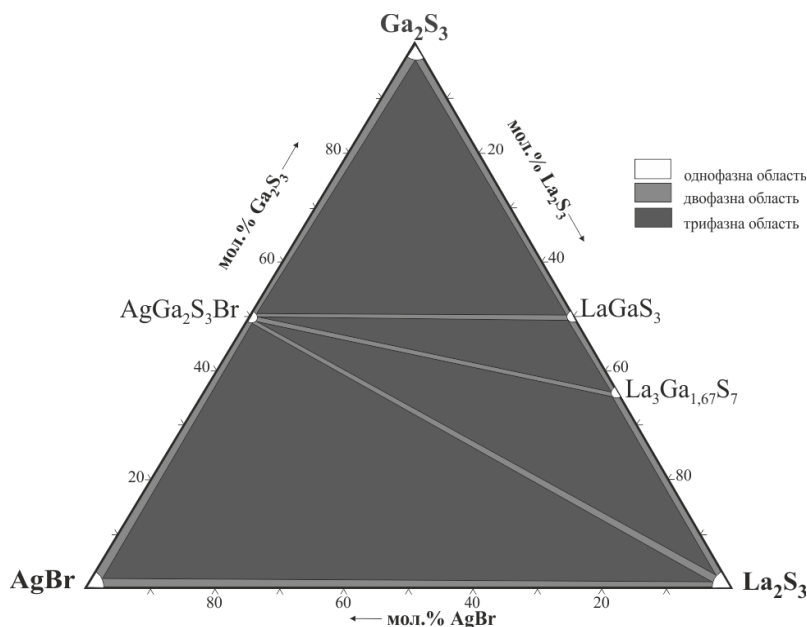


Рис. 4.11. Ізотермічний переріз системи  $\text{Ga}_2\text{S}_3 - \text{La}_2\text{S}_3 - \text{AgBr}$  при 670 К.

$\text{La}_2\text{S}_3$ , пр. гр.  $Pnma$ ,  $a = 7,693(3) \text{ \AA}$ ,  $b = 4,201(2) \text{ \AA}$ ,  $c = 15,991(2) \text{ \AA}$ ,  $\text{Ga}_2\text{S}_3$ , пр. гр.  $Cc$ ,  $a = 11,136(2) \text{ \AA}$ ,  $b = 6,407(2) \text{ \AA}$ ,  $c = 7,038(3) \text{ \AA}$ ,  $\beta = 121,22^\circ$ ,  $\text{La}_3\text{Ga}_{1,67}\text{S}_7$ , пр. гр.  $P6_3$ ,  $a = 10,175(2) \text{ \AA}$ ,  $c = 6,063(1) \text{ \AA}$  та  $\text{LaGaS}_3$  (пр. гр.  $Pna2_1$ )  $a = 10,312(1) \text{ \AA}$ ,  $b = 21,856(2) \text{ \AA}$ ,  $c = 6,048(1) \text{ \AA}$ . Двохфазні рівноваги між сполуками  $\text{AgGa}_2\text{S}_3\text{Br} - \text{LaGaS}_3$ ,  $\text{AgGa}_2\text{S}_3\text{Br} - \text{La}_3\text{Ga}_{1,67}\text{S}_7$ ,  $\text{AgGa}_2\text{S}_3\text{Br} - \text{La}_2\text{S}_3$ , ділять квазіпотрійну систему на підсистеми  $\text{AgGa}_2\text{S}_3\text{Br} - \text{Ga}_2\text{S}_3 - \text{LaGaS}_3$ ,  $\text{AgGa}_2\text{S}_3\text{Br} - \text{LaGaS}_3 - \text{La}_3\text{Ga}_{1,67}\text{S}_7$ ,  $\text{AgGa}_2\text{S}_3\text{Br} - \text{La}_2\text{S}_3 - \text{La}_3\text{Ga}_{1,67}\text{S}_7$ ,  $\text{AgGa}_2\text{S}_3\text{Br} - \text{La}_2\text{S}_3 - \text{AgBr}$  та окреслюють трифазні поля.

#### 4.5. Кристалічна структура сполук $A^I Ga_2 X_3 Y$ ( $A^I - Cu, Ag$ ; $X - S, Se$ ; $Y - Cl, Br, I$ )

При дослідженні квазібінарних систем  $Cu(Ag)Cl(Br, I) - Ga(In)_2S(Se)_3$  було встановлено існування тетрарних сполук загальної формули  $A^I B^{III}_2 X_3 Y$  ( $A^I - Cu, Ag$ ;  $B^{III} - Ga, In$ ;  $X - S, Se$ ;  $Y - Cl, Br, I$ ), але лише для чотирьох з них  $CuGa_2S_3I$ ,  $CuGa_2Se_3I$ ,  $AgGa_2Se_3Cl$ ,  $AgGa_2Se_3Br$  вдалося вперше порахувати структуру методом порошку [204, 205]. Умови експерименту та результати розрахунку кристалічних структур  $CuGa_2S_3I$ ,  $CuGa_2Se_3I$  наведені в табл. 4.21 – 4.25, рис. 4.12, 4.13.

Таблиця 4.21

Результати уточнення кристалічних структур  $CuGa_2S_3I$ ,  $CuGa_2Se_3I$

Емпірична формула	$CuGa_2S_3I$	$CuGa_2Se_3I$
Просторова група	<i>I-4</i>	<i>I-4</i>
<i>Z</i>	2	2
Періоди елементарної комірки, Å	$a = 3,311(2)$ , $c = 10,4411(5)$	$a = 5,5821(3)$ , $c = 10,981(2)$
$V, Å^3$	296,74(4)	342,16(8)
Кількість атомів в комірни	14	14
Розрахована густина( $g/cm^3$ )	4,7680(6)	5,501(1)
Коефіцієнт абсорбції( $l/cm$ )	657,00	696,74
Випромінювання, довжина хвилі(Å)	$CuK\alpha$ ; 1,54185	$CuK\alpha$ ; 1,54185
Дифрактометр	ДРОН 4-13	ДРОН 4-13
Спосіб обрахунку	Повнопрофільний	Повнопрофільний
Кількість вільних параметрів	10	10
$R_I; R_p$	0,0505; 0,1927	0,0555; 0,2634

Продовження табл. 4.21

Фактор шкали	0,859(8)	0,907(7)
Вісь текстури і параметр	[110]; 2,0(1)	[100]; 1,14(5)

Дифрактограми відповідних складів проіндексовані в тетрагональній сингонії, пр. гр. *I*-4, структурний тип  $\text{CuIn}_2\text{Te}_3\text{Cl}$ , у якому проведено розшифровку та уточнення структури.

Таблиця 4.22

Уточнені координати атомів та ізотропні теплові параметри  
в структурі сполуки  $\text{CuGa}_2\text{S}_3\text{I}$

Атом	ПСТ	$x/a$	$y/b$	$z/c$	Зайнятість позицій	$B_{\text{изот.}}, \text{\AA}^2$
Ga1	$2a$	0	0	0	0,8	1,7(6)
Ga2	$2c$	0	0,5	0,25	0,8	2,4(5)
M1	$2b$	0	0	0,5	0,5 Cu + 0,2 Ga	1,3(6)
M2	$2d$	0	0,5	0,75	0,5 Cu + 0,2 Ga	1,2(5)
X	$8g$	0,255(2)	0,2665(13)	0,1202(4)	0,75 S + 0,25 I	1,0(2)

В сполуках атоми Купруму наполовину займають два положення  $2b$ ,  $2d$ . Катіони Галію статистично знаходяться в тих же положеннях, що і Купрум, заповнюючи їх на 20 %. Власні положення Галію тому залишаються частково вакантними, через заповненість на 80 %. Крім того Ga займає дві правильні системи точок  $2a$  і  $2c$ .



Таблиця 4.23

Міжатомні відстані та координаційні числа (К.Ч.) атомів у структурі  $\text{CuGa}_2\text{S}_3\text{I}$

Атоми	Міжатомні відстані, Å	К.Ч.
Ga1 – 4X	2,3327	4
Ga2 – 4X	2,2879	4
M1 – 4X	2,1979	4
M2 – 4X	2,3582	4

Всі координаційні многогранники в структурі досліджуваної сполуки є тетраедрами. З таблиці 4.23 видно, що міжатомні відстані добре узгоджуються із сумами радіусів відповідних іонів в  $\text{CuGa}_2\text{S}_3\text{I}$ . Детальніше ця та подібні їй кристалічні структури будуть розглянуті в розділі 5.

Експериментальні та розраховані дифрактограми сполук, а також різницеві між ними, представлені на рис. 4.12, 4.13.

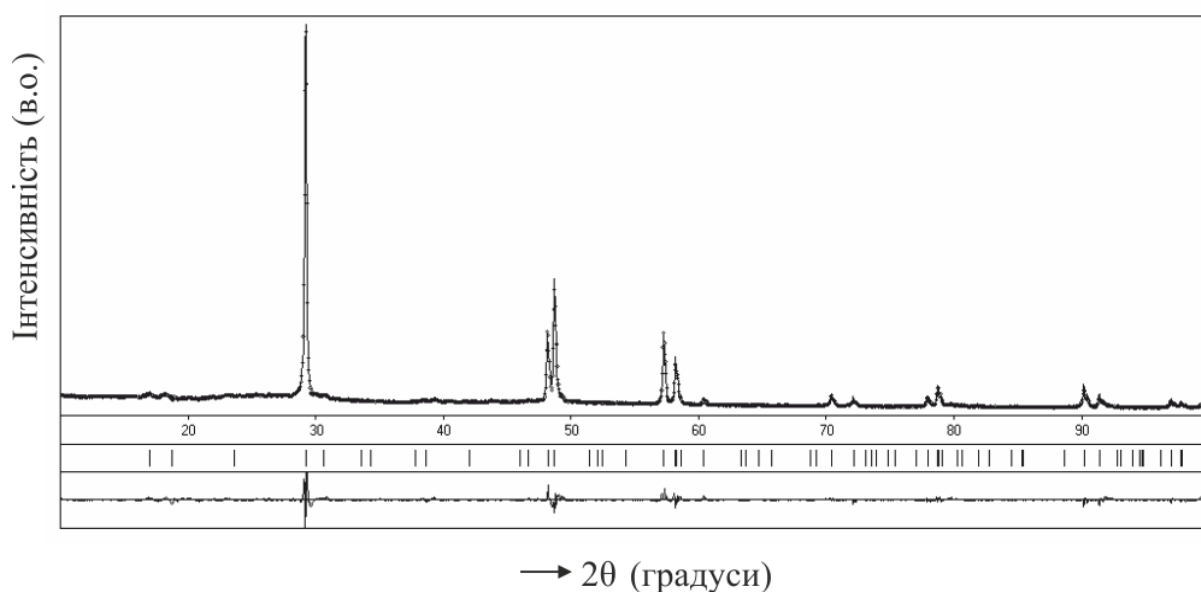


Рис. 4.12. Експериментальний (точки), розрахований (суцільний) та різницевий (нижня шкала) профілі дифрактограми сполуки  $\text{CuGa}_2\text{S}_3\text{I}$ .

Таблиця 4.24

Уточнені координати атомів та ізотропні теплові параметри  
в структурі сполуки  $\text{CuGa}_2\text{Se}_3\text{I}$

Атом	ПСТ	$x/a$	$y/b$	$z/c$	Зайнятість позицій	$B_{\text{ізом.}}, \text{\AA}^2$
Ga1	$2a$	0	0	0	0,8	0,87(6)
Ga2	$2c$	0	0,5	0,25	0,8	0,86(6)
M1	$2b$	0	0	0,5	0,5 Cu + 0,2 Ga	0,85(6)
M2	$2d$	0	0,5	0,75	0,5 Cu + 0,2 Ga	0,86(6)
X	$8g$	0,240(3)	0,260(4)	0,1209(5)	0,75 Se + 0,25 I	1,38(5)

Подібно до структури  $\text{CuGa}_2\text{S}_3\text{I}$ , у структурі тетрарної сполуки  $\text{CuGa}_2\text{Se}_3\text{I}$  атоми Ga також займають дві правильні системи точок ( $2a$  і  $2c$ ) та оточені тетраедрами  $[\text{Ga1 } 4\text{S}(\text{Se})_1]$ ,  $[\text{Ga2 } 4\text{S}(\text{Se})_1]$ . Положення атомів Ga1 ( $2a$ ) і Ga2 ( $2c$ ) у структурі заповнені на 80%.

З таблиці 4.25 видно, що міжатомні відстані добре узгоджуються із радіусами відповідних іонів в  $\text{CuGa}_2\text{Se}_3\text{I}$ .

Таблиця 4.25

Міжатомні відстані та координаційні числа (К.Ч.) атомів у структурі сполуки  $\text{CuGa}_2\text{Se}_3\text{I}$

Атоми	Міжатомні відстані, $\text{\AA}$	К.Ч.
Ga1 – 4X	2,3799	4
Ga2 – 4X	2,3663	4
M1 – 4X	2,3799	4
M2 – 4X	2,4945	4

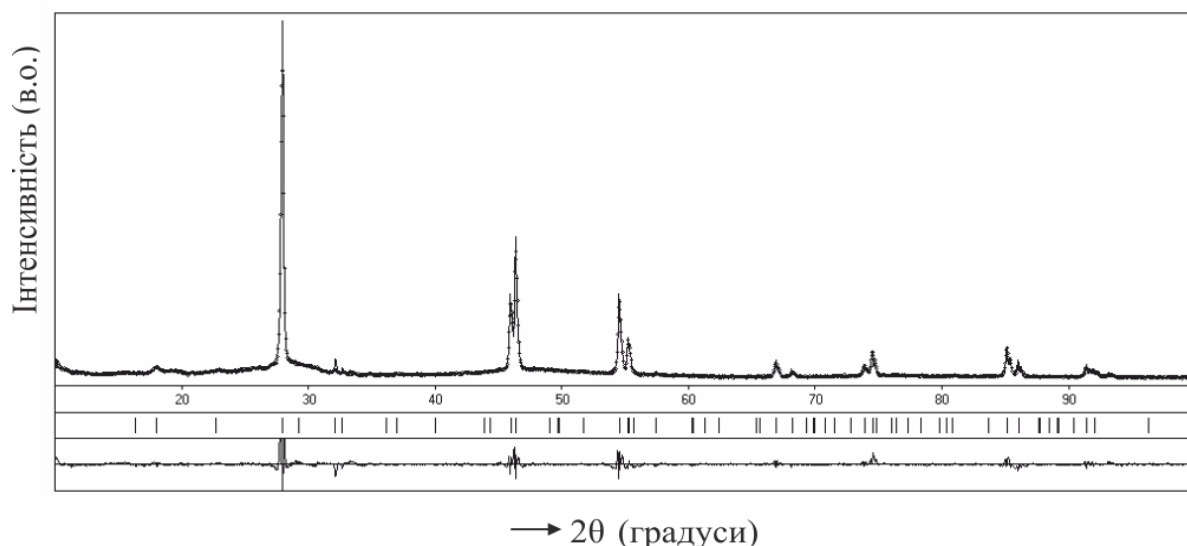


Рис. 4.13. Експериментальний (точки), розрахований (суцільний) та різницевий (нижня шкала) профілі сполуки  $\text{CuGa}_2\text{Se}_3\text{I}$ .

Кристалічна структура тетрарних сполук  $\text{AgGa}_2\text{Se}_3\text{Cl}$ ,  $\text{AgGa}_2\text{Se}_3\text{Br}$  також вивчалася за допомогою методу порошку. Умови проведеного експерименту та отримані результати розрахунку кристалічних структур наведені в табл. 4.26 – 4.30, рис. 4.14, 4.15.

Таблиця 4.26

Результати уточнення кристалічних структур сполук  
 $\text{AgGa}_2\text{Se}_3\text{Cl}$ ,  $\text{AgGa}_2\text{Se}_3\text{Br}$

Емпірична формула	$\text{AgGa}_2\text{Se}_3\text{Cl}$	$\text{AgGa}_2\text{Se}_3\text{Br}$
Просторова група	<i>I</i> -4	<i>I</i> -4
<i>Z</i>	2	2
Періоди елементарної комірки, Å	$a = 5,9789(3)$ , $c = 10,8592(7)$	$a = 5,9767(3)$ , $c = 10,8558(7)$
$V$ , Å <sup>3</sup>	388,18(6)	387,77(6)
Кількість атомів в комірці	14	14
Розрахована густина (г/см <sup>3</sup> )	4,4454(6)	4,8308(7)

Коефіцієнт абсорбції (1/см)	499,53	536,03
Випромінювання, довжина хвилі ( Å )	CuK $\alpha$ ; 1,54185	CuK $\alpha$ ; 1,54185
Дифрактометр	ДРОН 4-13	ДРОН 4-13
Спосіб обрахунку	Повнопрофільний	Повнопрофільний
Кількість вільних параметрів	10	10
$R_I$ ; $R_p$	0,0932; 0,2028	0,0698; 0,2303
Фактор шкали	1,170(8)	1,39(3)
Вісь текстури і параметр	[1 0 0]; 0,4154	[1 0 0]; 0,49(4)

Уточнення координат та ізотропних теплових параметрів атомів у структурах тетрарних сполук  $\text{AgGa}_2\text{Se}_3\text{Cl}$ ,  $\text{AgGa}_2\text{Se}_3\text{Br}$  наведені у табл. 4.27, 4.29. Міжатомні відстані та координаційні числа атомів у структурах сполук наведені у табл. 4.28, 4.30.

Таблиця 4.27

Уточнені координати атомів та ізотропні теплові параметри в  $\text{AgGa}_2\text{Se}_3\text{Cl}$

Атом	ПСТ	$x/a$	$y/b$	$z/c$	Зайнятість позицій	$B_{\text{ізом.}}, \text{\AA}^2$
Ga1	$2a$	0	0	0	0,8	0,4(4)
Ga2	$2c$	0	0,5	0,25	0,8	1,1(5)
M1	$2b$	0	0	0,5	0,5 Ag + 0,2 Ga	1,7(8)
M2	$2d$	0	0,5	0,75	0,5 Ag + 0,2 Ga	0,4(4)
X	$8g$	0,2161(15)	0,270(3)	0,1236(10)	0,75 Se + 0,25 Cl	2,4(2)

Подібно до попередніх Купрумвмісних сполук, в Аргентумвмісних дві правильні системи точок (2b, 2d) також займають статистичні суміші M1 (Ag + Ga) і M2 (Ag + Ga), координаційне оточення – тетраедр [M1 4S(Se)<sub>1</sub>], [M2 4S(S,Se)<sub>1</sub>]. Статистичні суміші M1 (2b) і M2 (2d) характеризуються складом: 50 % Ag і 20 % Ga, 30 % позицій не заповнені, положення Галію заповнені на 80 %.

Таблиця 4.28

Міжатомні відстані та координаційні числа (К.Ч.) атомів у структурі сполуки AgGa<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>Cl

Атоми	Міжатомні відстані, Å	К.Ч.
Ga1 – 4X	2,4652	4
Ga2 – 4X	2,3334	4
M1 – 4X	2,5639	4
M2 – 4X	2,7150	4

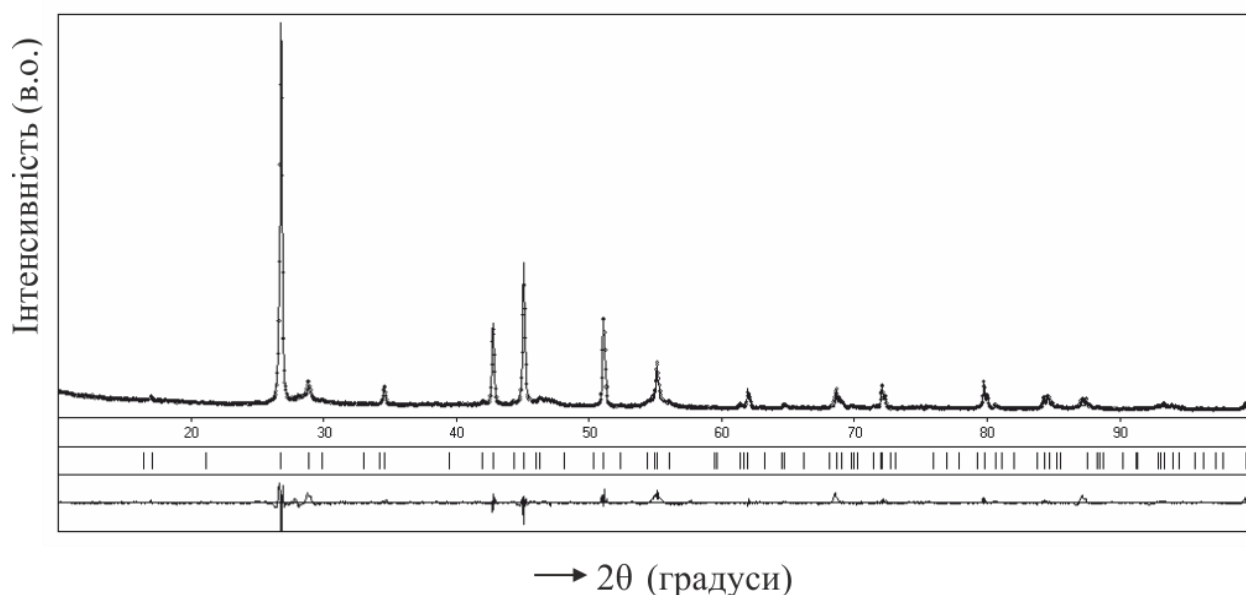


Рис. 4.14. Експериментальний (точки), розрахований (суцільний) та різницевий (нижня шкала) профілі сполуки AgGa<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>Cl.

Таблиця 4.29

Уточнені координати атомів та ізотропні теплові параметри у структурі сполуки  $\text{AgGa}_2\text{Se}_3\text{Br}$

Атом	ПСТ	$x/a$	$y/b$	$z/c$	Зайнятість позицій	$B_{\text{ізом.}}, \text{\AA}^2$
Ga1	$2a$	0	0	0	0,8	0,85(7)
Ga2	$2c$	0	0,5	0,25	0,8	0,79(7)
M1	$2b$	0	0	0,5	0,5 Ag + 0,2 Ga	0,93(7)
M2	$2d$	0	0,5	0,75	0,5 Ag + 0,2 Ga	0,72(7)
X	$8g$	0,2169(12)	0,260(4)	0,1270(12)	0,75 Se + 0,25 Br	1,17(6)

Атоми Ga займають дві правильні системи точок ( $2a$  і  $2c$ ) та мають тетраедричне оточення (табл. 4.27, 4.29, рис. 4.16). Значення міжатомних відстаней добре узгоджуються із радіусами відповідних іонів в  $\text{AgGa}_2\text{Se}_3\text{Cl}$ ,  $\text{AgGa}_2\text{Se}_3\text{Br}$  (табл. 4.28, 4.30).

Таблиця 4.30

Міжатомні відстані та координаційні числа (К.Ч.) атомів у структурі сполуки  $\text{AgGa}_2\text{Se}_3\text{Br}$

Атоми	Міжатомні відстані, $\text{\AA}$	К.Ч.
Ga1 – 4X	2,4487	4
Ga2 – 4X	2,3497	4
M1 – 4X	2,6117	4
M2 – 4X	2,6572	4

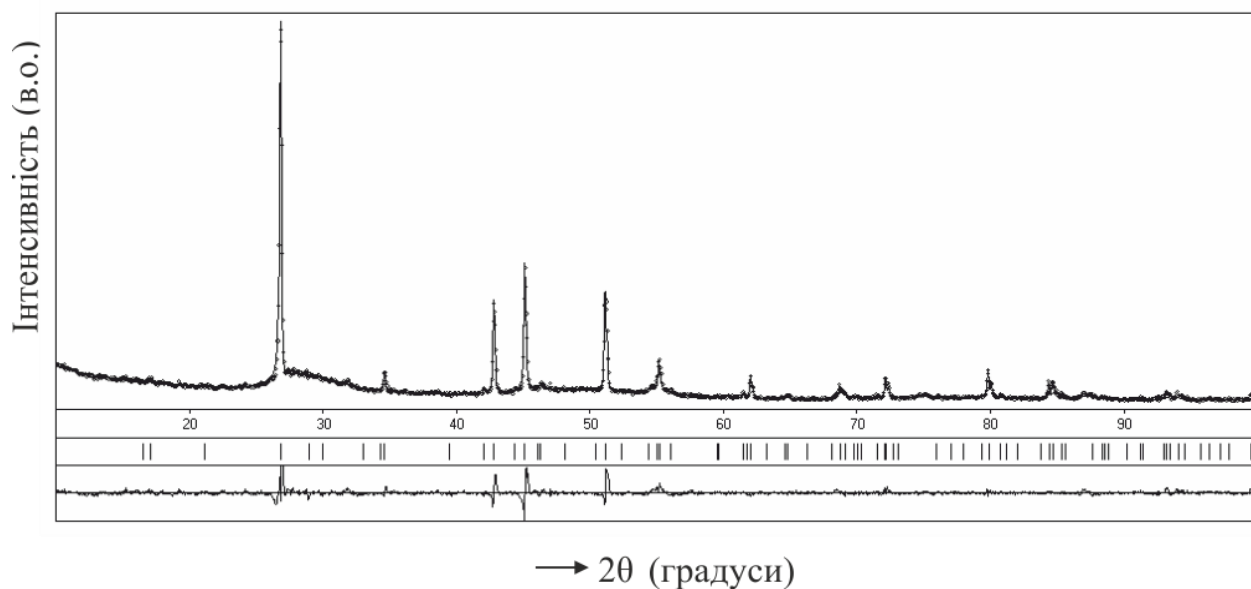


Рис. 4.15. Експериментальний (точки), розрахований (суцільний) та різницевий (нижня шкала) профілі сполуки  $\text{AgGa}_2\text{Se}_3\text{Br}$ .

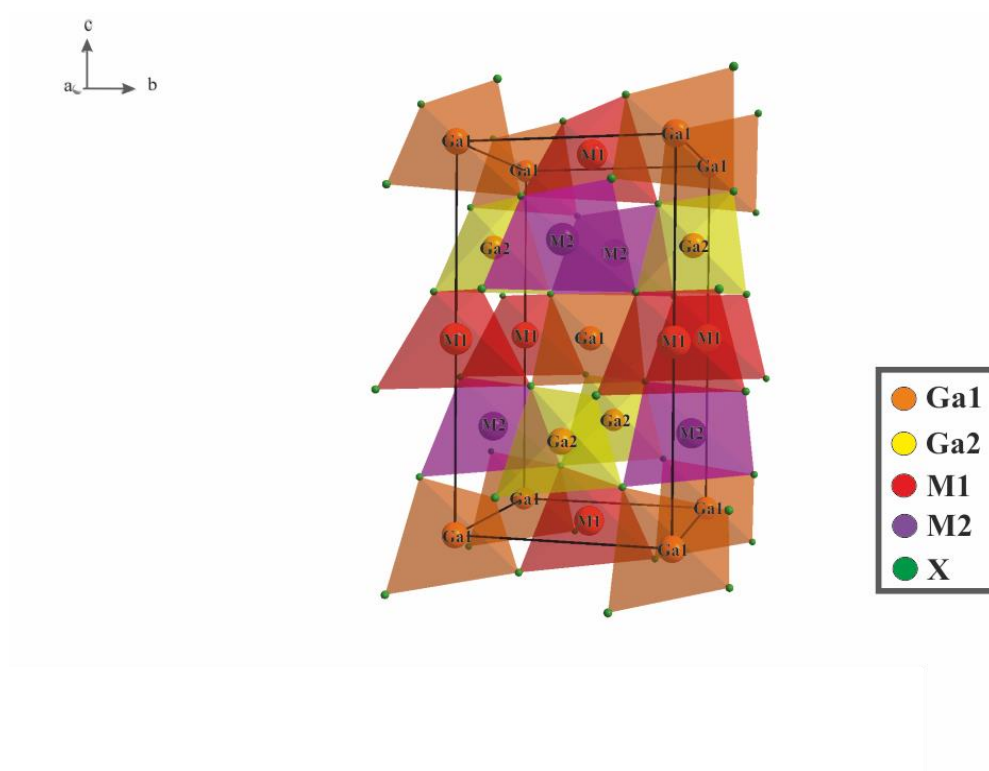


Рис. 4.16. Структура елементарної комірки та координаційні многогранники статистичних сумішей M1, M2 та атомів Ga у структурі сполук  $\text{A}^{\text{I}}\text{Ga}_2\text{X}_3\text{Y}$ .

#### 4.6. Склоутворення в системах $\text{Ga}_2\text{S}_3 - \text{La}_2\text{S}_3 - \text{A}^{\text{I}}\text{Y}$ ( $\text{A}^{\text{I}} - \text{Cu, Ag; Y} - \text{Cl, Br, I}$ ) та властивості утворених стекол

Враховуючи наявність області склоутворення в  $\text{Ga}_2\text{S}_3 - \text{La}_2\text{S}_3$ , ми дослідили її протяжність при додаванні  $\text{A}^{\text{I}}\text{Y}$  ( $\text{A}^{\text{I}} - \text{Cu, Ag; Y} - \text{Br, I}$ ), оскільки, як відомо з опублікованих досліджень подібних систем, це збільшує ширину оптичної щілини стекол та вони можуть володіти хорошою іонною провідністю [171, 174, 175]. Оскільки Празеодим також утворює значну область склування в  $\text{Ga}_2\text{S}_3 - \text{Pr}_2\text{S}_3$  [169], є подібним до Лантану, тому ми дослідили можливість утворення скла в  $\text{Ga}_2\text{S}_3 - \text{La}_{1,8}\text{Pr}_{0,2}\text{S}_3$ .

##### 4.6.1. Склоутворення в системі $\text{Ga}_2\text{S}_3 - \text{La}_{1,8}\text{Pr}_{0,2}\text{S}_3 - \text{CuI}$

Стекля системи  $\text{Ga}_2\text{S}_3 - \text{La}_{1,8}\text{Pr}_{0,2}\text{S}_3 - \text{CuI}$  мають оранжево-червоний колір, прозорі [206]. Зразки стекол були досліджені методом РСА. З отриманих стекол були виготовлені проби та зняті дифрактограми (ДРОН-4-13,  $\text{CuK}\alpha$ -випромінювання, крок сканування –  $0,05^\circ$ , час експозиції – 2 сек.), які показали відсутність кристалічних фаз в отриманих зразках (рис. 4.17).

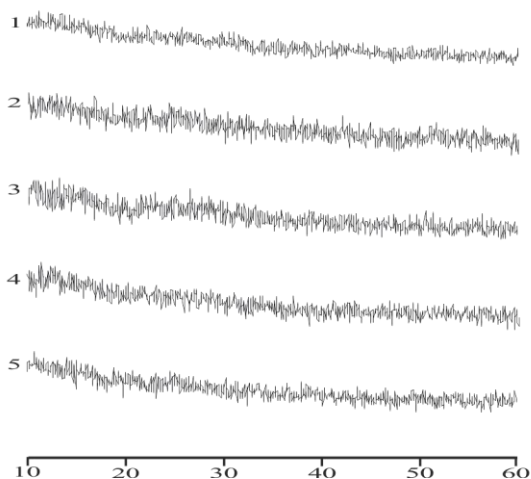


Рис. 4.17. Дифрактограми стекол: 1) 74 мол. %  $\text{Ga}_2\text{S}_3 - 26$  мол.%  $\text{La}_{1,8}\text{Pr}_{0,2}\text{S}_3$ ; 2) 68 мол.%  $\text{Ga}_2\text{S}_3 - 30$  мол.%  $\text{La}_{1,8}\text{Pr}_{0,2}\text{S}_3 - 2$  мол.%  $\text{CuI}$ ; 3) 64 мол.%  $\text{Ga}_2\text{S}_3 - 34$  мол.%  $\text{La}_{1,8}\text{Pr}_{0,2}\text{S}_3 - 2$  мол.%  $\text{CuI}$ ; 4) 61 мол.%  $\text{Ga}_2\text{S}_3 - 37$  мол.%  $\text{La}_{1,8}\text{Pr}_{0,2}\text{S}_3 - 2$  мол.%  $\text{CuI}$ ; 5) 57 мол.%  $\text{Ga}_2\text{S}_3 - 41$  мол.%  $\text{La}_{1,8}\text{Pr}_{0,2}\text{S}_3 - 2$  мол.%  $\text{CuI}$  у системі  $\text{Ga}_2\text{S}_3 - \text{La}_{1,8}\text{Pr}_{0,2}\text{S}_3 - \text{CuI}$ .



За результатами рентгенофазового аналізу була встановлена область склоутворення, яка знаходиться в межах 50-75 мол.% у системі  $\text{Ga}_2\text{S}_3 - \text{La}_{1,8}\text{Pr}_{0,2}\text{S}_3$  та містить до 2 мол.%  $\text{CuI}$  (рис. 4.18).

Для стекол системи  $\text{Ga}_2\text{S}_3 - \text{La}_{1,8}\text{Pr}_{0,2}\text{S}_3 - \text{CuI}$  був проведений диференційно-термічний аналіз (на установці «Термодент Н307/1» з двохкоординатним самописцем ПДА-1), вигляд термограм є характерним для склоподібних зразків (рис. 4.19). Були зафіксовані температури склування ( $T_g$ ), кристалізації ( $T_c$ ), плавлення ( $T_m$ ) і обчислені  $T_{gr} = T_g/T_m$  та константа Грубі  $K_G = (T_c - T_g)/(T_m - T_c)$  (табл. 4. 31).

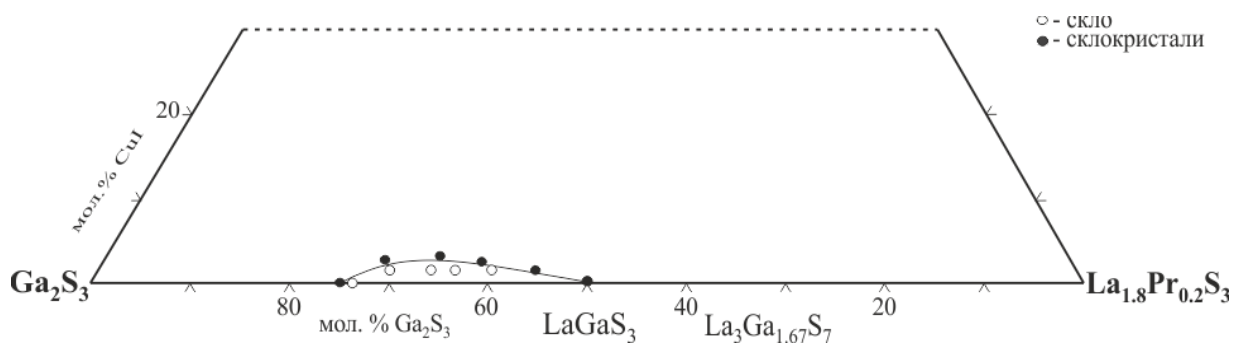


Рис. 4.18. Область склоутворення в системі  $\text{Ga}_2\text{S}_3 - \text{La}_{1,8}\text{Pr}_{0,2}\text{S}_3 - \text{CuI}$ .

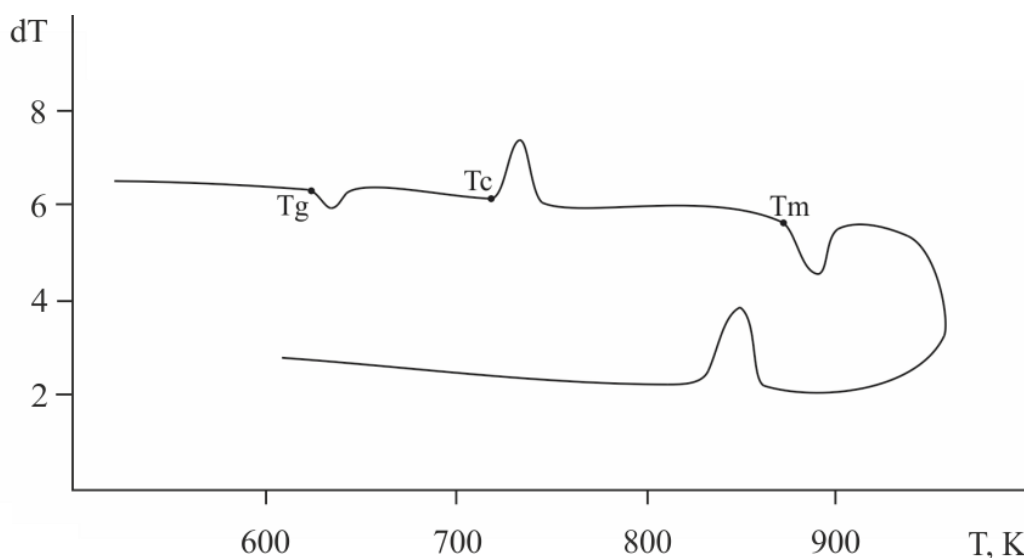
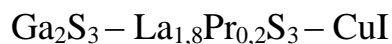


Рис. 4.19. Термограма склоподібного зразка складу 74 мол.%  $\text{Ga}_2\text{S}_3 - 26$  мол.%  $\text{La}_{1,8}\text{Pr}_{0,2}\text{S}_3$ .

Таблиця 4.31

Характеристичні температури склоподібних зразків системи



Склад	$\text{La}_{1,8}\text{Pr}_{0,2}\text{S}_3$	26	30	34	37	41
сплаву,	$\text{Ga}_2\text{S}_3$	74	68	64	61	57
мол. %	$\text{CuI}$	–	2	2	2	2
$T_g$ , К		570	554	540	580	550
$T_c$ , К		622	616	580	620	650
$T_m$ , К		870	860	824	862	894
$T_{gr}$ , К		0,655	0,644	0,655	0,672	0,615
$T_m - T_c$ , К		248	254	244	242	244
$T_c - T_g$ , К		52	52	40	40	100
$K_G$		0,209	0,205	0,164	0,165	0,409

Зразки стекол системи  $\text{Ga}_2\text{S}_3 - \text{La}_{1,8}\text{Pr}_{0,2}\text{S}_3 - \text{CuI}$  мають невелику склоутворюючу здатність через невисоке значення константи Грубі і невелику різницю між температурами кристалізації і склування, в порівнянні з системами, до складу яких входять такі сильні склоутворювачі як  $\text{GeS}_2$ ,  $\text{GeSe}_2$ . Тому нові склоподібні матеріали мають невисокі технологічні характеристики, але можуть володіти цікавими напівпровідниковими властивостями, що вимагає подальшого їх дослідження.

#### 4.6.2. Склоутворення в системах $\text{Ga}_2\text{S}_3 - \text{La}_2\text{S}_3 - \text{AgBr}$

Стекля системи  $\text{Ga}_2\text{S}_3 - \text{La}_2\text{S}_3 - \text{AgBr}$  мають оранжево-червоний колір, прозорі. Зразки стекол були досліджені методом PCA. За цими результатами встановлена область склоутворення в системі  $\text{Ga}_2\text{S}_3 - \text{La}_2\text{S}_3 - \text{AgBr}$  (рис. 4.20), яка знаходиться в концентраційних межах 50–75 мол.%  $\text{Ga}_2\text{S}_3$  по перерізу  $\text{Ga}_2\text{S}_3 - \text{La}_2\text{S}_3$  та спрямована всередину концентраційного

трикутника до 5 мол.% AgBr. Для стекол системи  $\text{Ga}_2\text{S}_3 - \text{La}_2\text{S}_3 - \text{AgCl}(\text{Br}, \text{I})$  був проведений диференційно-термічний аналіз (на установці «Термодент Н307/1» з двохкоординатним самописцем ПДА-1). Були виміряні температури склування ( $T_g$ ), кристалізації ( $T_c$ ), плавлення ( $T_m$ ) та обчислені  $T_{gr} = T_g/T_m$  та константа Грубі  $K_G = (T_c - T_g)/(T_m - T_c)$  (табл. 4.32 – 4.34).

Зразки стекол системи  $\text{Ga}_2\text{S}_3 - \text{La}_2\text{S}_3 - \text{AgBr}$  мають більшу склоутворюючу здатність порівняно з стеклами системи  $\text{Ga}_2\text{S}_3 - \text{La}_{1,8}\text{Pr}_{0,2}\text{S}_3 - \text{CuI}$ .

Таблиця 4.32

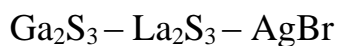
Характеристичні температури склоподібних зразків системи

$\text{Ga}_2\text{S}_3 - \text{La}_2\text{S}_3 - \text{AgCl}$

Склад сплаву, мол.%	$\text{La}_2\text{S}_3$	30	30	30	30
	$\text{Ga}_2\text{S}_3$	67	66	65	64
	AgCl	3	4	5	6
$T_g, \text{K}$		644	680	640	640
$T_c, \text{K}$		654	716	654	664
$T_m, \text{K}$		860	844	862	850
$T_{gr}, \text{K}$		0,49	0,806	0,742	0,753
$T_m - T_c, \text{K}$		206	128	208	186
$T_c - T_g, \text{K}$		10	36	14	24
$K_G$		0,049	0,218	0,067	0,129

Таблиця 4.33

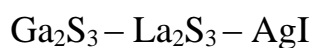
Характеристичні температури склоподібних зразків системи



Склад сплаву, мол. %	$\text{La}_2\text{S}_3$	42	34	32	26
	$\text{Ga}_2\text{S}_3$	56	63	63	70
	AgBr	2	3	5	4
$T_g, \text{K}$		622	606	589	600
$T_c, \text{K}$		672	661	650	650
$T_m, \text{K}$		852	855	850	865
$T_{gr}, \text{K}$		0,655	0,644	0,655	0,672
$T_m - T_c, \text{K}$		180	194	200	215
$T_c - T_g, \text{K}$		50	55	61	50
$K_G$		0,278	0,284	0,305	0,233

Таблиця 4.34

Характеристичні температури склоподібних зразків системи



Склад сплаву, мол. %	$\text{La}_2\text{S}_3$	30	30	30	30
	$\text{Ga}_2\text{S}_3$	67	66	65	64
	AgI	3	4	5	6
$T_g, \text{K}$		606	636	606	680
$T_c, \text{K}$		654	668	646	700
$T_m, \text{K}$		866	906	830	844
$T_{gr}, \text{K}$		0,699	0,702	0,730	0,829
$T_m - T_c, \text{K}$		202	238	184	144
$T_c - T_g, \text{K}$		58	32	40	20
$K_G$		0,287	0,134	0,217	0,139

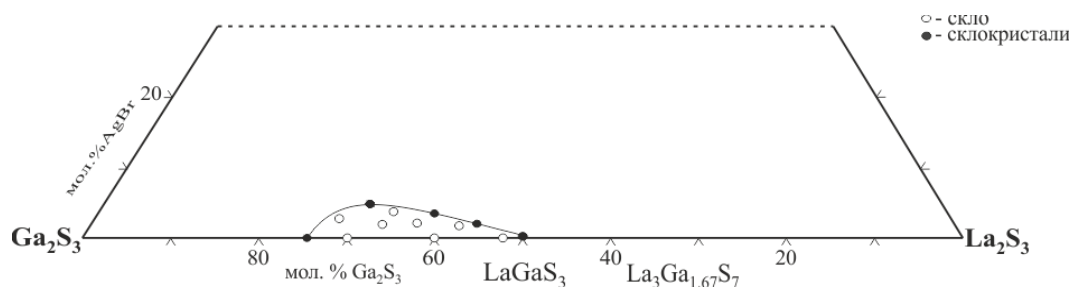


Рис. 4.20. Область склоутворення в системі  $\text{Ga}_2\text{S}_3$  -  $\text{La}_2\text{S}_3$  -  $\text{AgBr}$ .

#### 4.6.3. Оптичні властивості стекол систем $\text{Ga}_2\text{S}_3$ - $\text{La}_2\text{S}_3$ - $\text{AgCl(I)}$ з додаванням $\text{Er}_2\text{S}_3$

За кімнатної температури досліджено спектри оптичного поглинання стекол системи  $\text{Ga}_2\text{S}_3$  -  $\text{La}_2\text{S}_3$  -  $\text{AgCl(I)}$  в діапазоні 4000-10500 Å (рис. 4.21, 4.22).

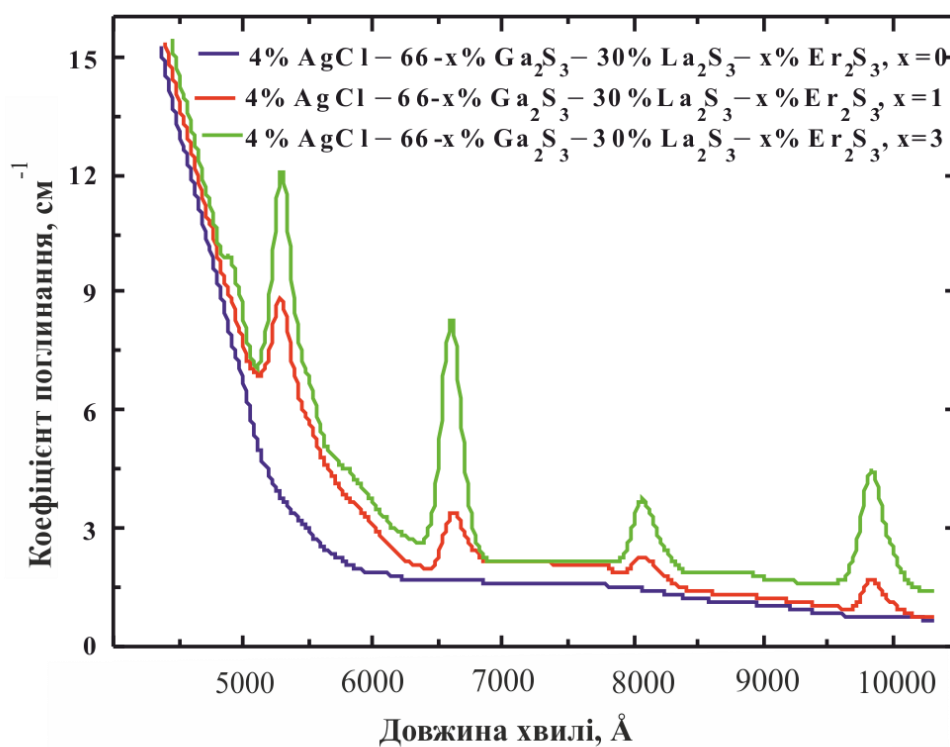


Рис. 4.21. Спектри поглинання стекол  $\text{Ga}_2\text{S}_3$  -  $\text{La}_2\text{S}_3$  -  $\text{AgCl}$  з додаванням  $\text{Er}_2\text{S}_3$ .

Вони показують, що стекла є прозорими у видимому діапазоні і містять вузькі смуги поглинання в зразках легованих Ербієм.

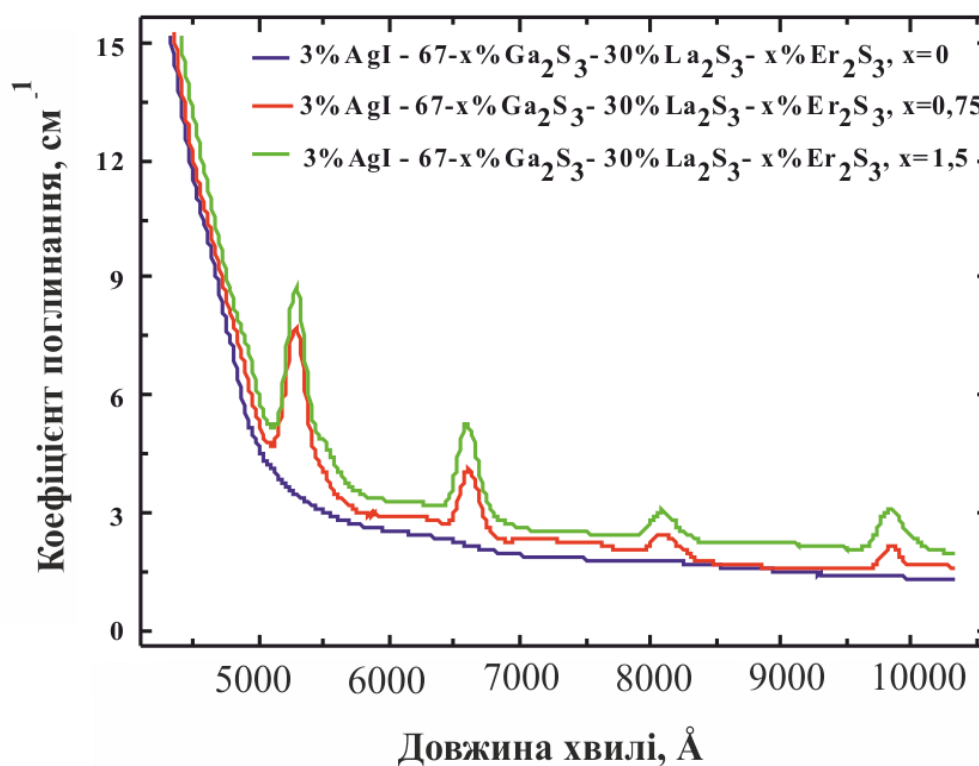


Рис. 4.22. Спектри поглинання стекол  $\text{Ga}_2\text{S}_3 - \text{La}_2\text{S}_3 - \text{Er}_2\text{S}_3 - \text{AgI}$  з додаванням  $\text{Er}_2\text{S}_3$ .

Збільшення вмісту Ербію приводить до зростання максимумів поглинання, які пов'язані із переходами з основного в збуджені стани ( $^4\text{F}_{7/2}$ ,  $^2\text{H}_{11/2}$ ,  $^4\text{S}_{3/2}$ ,  $^4\text{F}_{9/2}$ ,  $^4\text{I}_{9/2}$ ,  $^4\text{I}_{11/2}$ ) в f-оболонці  $\text{Er}^{3+}$  іонів. Крім того, у зразках, в яких введено  $\text{AgCl}$ , інтенсивність максимумів поглинання вища ніж у тих, що містять  $\text{AgI}$ . Це обумовлено тим, що більша кількість іонів ербію перейшла у збуджений стан в зразках, які містять компоненту  $\text{AgCl}$  у порівнянні із стеклами, в яких введено  $\text{AgI}$ , оскільки в них введено вища концентрація  $\text{Er}_2\text{S}_3$ . При збільшенні вмісту цієї компоненти для обох систем дещо зростає коефіцієнт поглинання.

Отже, при додаванні  $\text{AgCl(I)}$  збільшується прозорість стекол у видимому і близькому інфрачервоному діапазоні. Це важливо для

застосування халькогалогенідних стекол в якості матеріалів для активних та пасивних середовищ лазерної техніки, оптичних підсилювачів, оптоволоконних мереж тощо.

В [179] роботі досліджено спектри поглинання стекол  $\text{Ga}_2\text{S}_3 - \text{La}_2\text{S}_3 - \text{Er}_2\text{S}_3$ . Порівнюючи їх із дослідженнями проведеними у цій роботі можемо зауважити, що коефіцієнт оптичного поглинання менший в стеклах, що містять галогенідну компоненту.

## РОЗДІЛ 5. ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ

### 5.1. Особливості взаємодії компонентів у системах на основі сполук $A^I_2X$ , $B^{III}_2X_3$ , $P_3M_2X_3$ , $A^IY$ ( $A^I$ – Cu, Ag; $B^{III}$ – Ga, In; $P_3M$ – Y, La, Pr, Ho, Er, Tm, Yb; X – S, Se; Y – Cl, Br, I) та споріднених

На данному етапі розвитку науки і техніки особливо актуальним є визначення фазових рівноваг у багатокомпонентних системах через багатофазність композицій, які використовуються у напівпровідниковому приладобудуванні. Кількість тетрарних систем, а отже, і квазіпотрійних систем, в яких можливе утворення сполук із напівпровідниковими властивостями є значною. Можлива систематика, виходячи зі елементного складу, уявлень про хімічний зв'язок та внутрішню будову твердих тіл, може бути представлена наступним чином (рис. 5.1) [207].

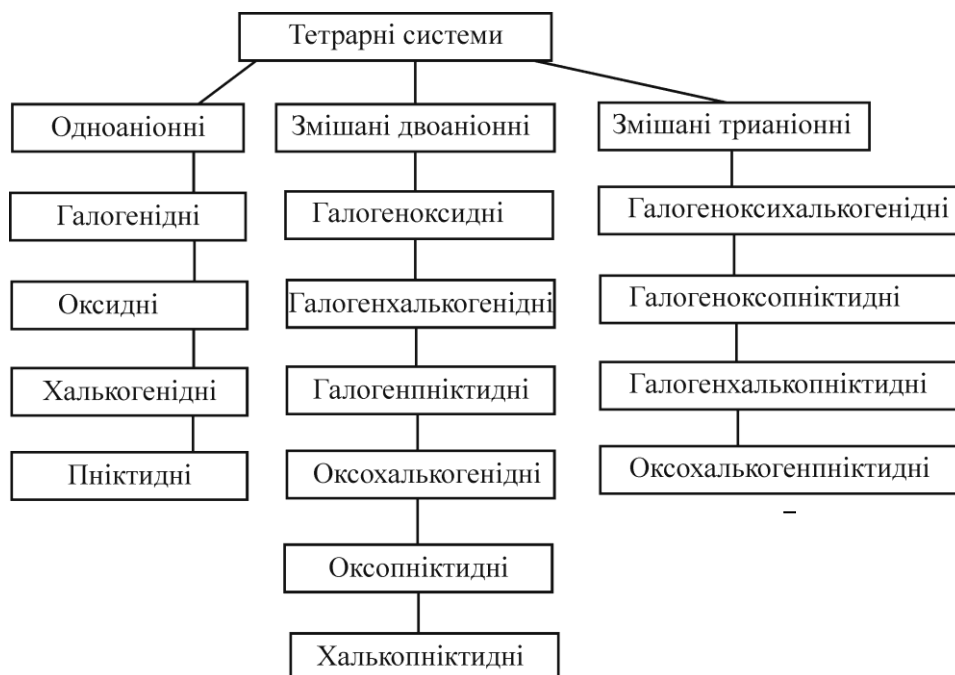


Рис. 5.1. Систематика тетрарних систем за кількістю та типом аніонів.

Добре відомі розроблені в 60-х роках XX сторіччя Н.О. Горюновою методи, що дозволяють окреслити найбільш перспективні в плані утворення нових фаз об'єкти. Серед елементарних напівпровідників ключове місце належить Si та Ge, від яких походить клас алмазоподібних напівпровідників.



До бінарних представників цього класу належать  $B^{III}X^V$ ,  $B^{II}X^{VI}$  та  $A^IY^{VII}$ , де елементи проявляють максимальну, характерну для даної групи, валентність. Характерною ознакою їх структур є тетраедрична координація атомів,  $sp^3$ -гібридизація валентних електронів та сумарна кількість електронів 4 ел/ат. Горюновою були встановлені два критерії: перший, це правило нормальної валентності та чотириелектронної концентрації на атом, виконання яких є необхідними умовами для утворення напівпровідників. Згідно з ними, утворення алмазоподібних фаз слід чекати, на перетині лінії, де концентрація валентних електронів 4 ел/ат, та лінії нормальної валентності. Другий критерій, фізико-хімічний, дозволяє, аналізуючи взаємодію у бінарних системах, прогнозувати імовірність реалізації тієї чи іншої сполуки у потрійних.

У ролі досліджуваних тетрарних систем вибраний змішаний двоханіонний халькогенгалогенідний тип (рис. 5.1). У всіх системах можна виділити комбінації складів, концентрація валентних електронів на атом в яких дорівнює 4, та комбінації, що відповідають реалізації нормальної валентності. Площини нормальної валентності утворені реально існуючими бінарними халькогенідами, які уже мають широке практичне застосування, зокрема  $A^IY^{VII}$ , де кількість катіонів дорівнює кількості аніонів ( $A^I - Cu, Ag$ ;  $Y^{VII} - Cl, Br, I$ ), катіононадлишковою  $A^I_2X^{VI}$ , де  $A^I - Cu, Ag$ ;  $X^{VI} - S, Se, Te$ , і катіонодефектною  $B^{III}_2X^{VI}_3$  сполуками, де  $B^{III} - Ga, In$ ;  $X^{VI} - S, Se, Te$ . Концентрація валентних електронів на атом є рівною, меншою і більшою 4, відповідно. Її перетин із чотириелектронною площиною ( $A^I_2X^{VI}_3 - A^IY^{VII} - B^{III}_2X^{VI}_3$ ) проходить по лінії  $A^IB^{III}X^{VI} - A^IY^{VII}$  (рис. 5.2). Усі сполуки  $A^IY^{VII}$  кристалізуються у двох типах структур – кубічній (типу  $ZnS$ ,  $F-43m$ ), (типу  $NaCl$ ,  $Fm-3m$ ) та гексагональній (типу вюрциту,  $P6_3mc$ ) і є напівпровідниками. Потрійні сполуки  $A^IB^{III}X_2$  кристалізуються у структурі типу  $CuFeS_2$ , халькопіриту, яка є надструктурою до  $ZnS$ , сфалериту і може бути утворена з неї шляхом, приблизно, подвоєння параметру  $a$  кубічної комірки по осі  $Oz$ , утворюючи параметр  $c$  тетрагональної комірки. У

кристалічній ґратці сфалериту катіони займають половину тетраедричних пустот, у сполуках  $A^I B^{III} X_2$  позиції катіонів впорядковано зайняті атомами  $A^I$  і  $B^{III}$ .

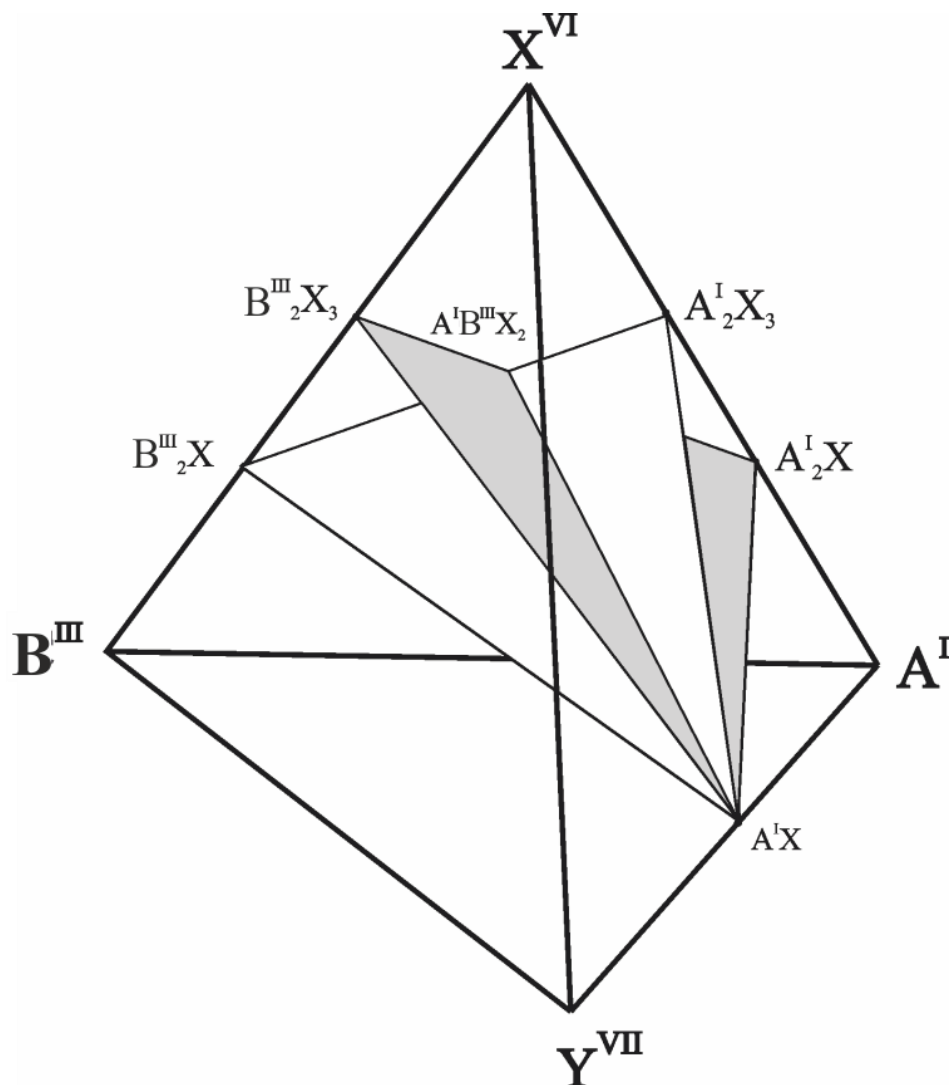


Рис. 5.2. Тетрарна халькогенгалогенідна система та положення в ній чотириелектронної площини та площини нормальної валентності.

Можливе утворення 36 систем з різною комбінацією елементів у системах  $A^I-B^{III}-X^{VI}-Y^{VII}$ , де  $A^I$  – Cu, Ag;  $B^{III}$  – Ga, In;  $X^{VI}$  – S, Se, Te;  $Y^{VII}$  – Cl, Br, I. Нами для дослідження були обрані  $Cu_2S(Se) - In_2S(Se)_3 - CuI$ , через утворення в них сполук  $CuInS(Se)_2$ ,  $CuI$  які в останні роки викликають значний інтерес, зокрема і через розробку сонячних елементів на їх основі. Порівнюючи між собою системи  $Cu_2S(Se) - In_2S(Se)_3 - CuI$  (рис. 5.3, 5.4)

$\gamma$ -тверді розчини на основі HTM-CuInS<sub>2</sub>,  
 $\eta$ -тверді розчини на основі BTM-CuI,  
 $\kappa$ -тверді розчини на основі BTM-Cu<sub>2</sub>S,  
 $\delta'$ -тверді розчини на основі HTM-In<sub>2</sub>S<sub>3</sub>,  
 $\epsilon$ -тверді розчини на основі CuIn<sub>2</sub>S<sub>3</sub>I,  
 $\mu$ -тверді розчини на основі CuIn<sub>5</sub>S<sub>8</sub>

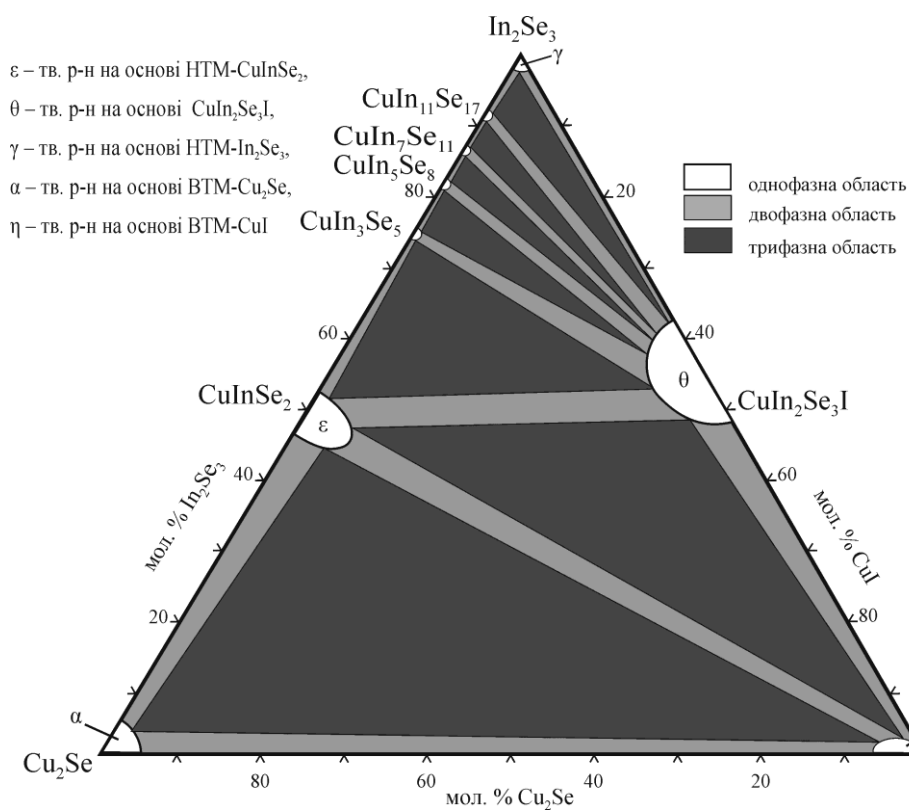
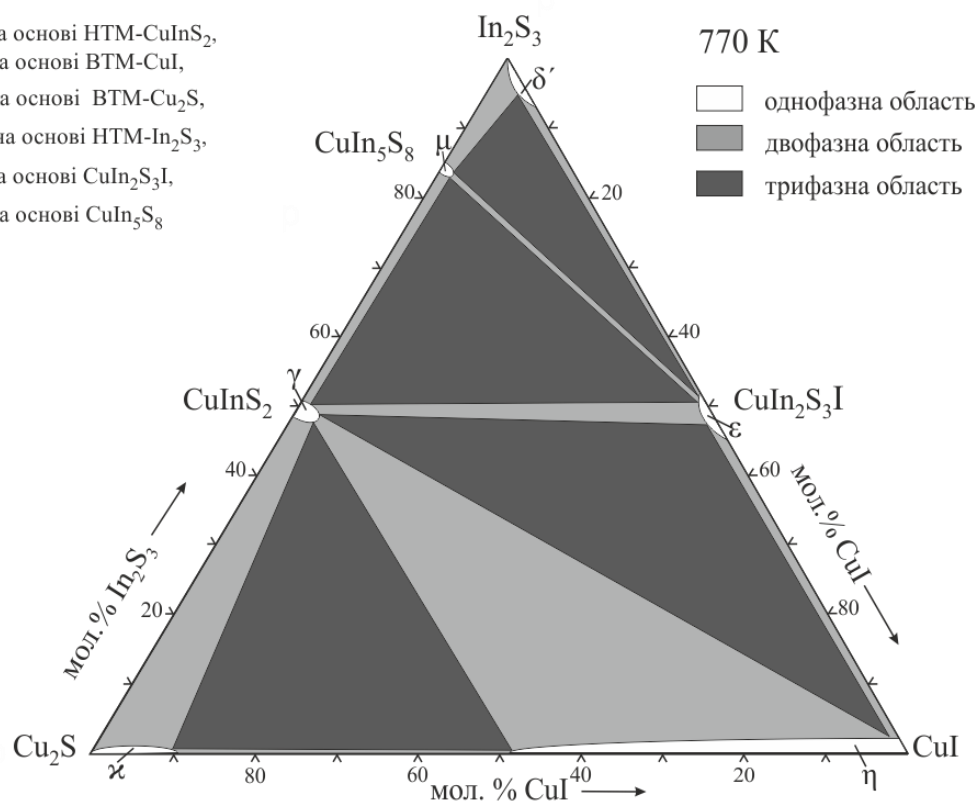


Рис. 5.3. Ізотермічні перерізи систем Cu<sub>2</sub>S(Se) – In<sub>2</sub>S(Se)<sub>3</sub> – CuI при 770 К.

можна відмітити відсутність тетрарних сполук в області концентраційного трикутника. Тетрарні фази складів  $\text{CuIn}_2\text{S}(\text{Se})_3\text{I}$  утворюються на бічній сторонах  $\text{In}_2\text{S}(\text{Se})_3 - \text{CuI}$  досліджуваних систем. Особливо значна область гомогенності існує на основі  $\text{CuIn}_2\text{Se}_3\text{I}$  протяжністю більше 15 мол. % в системі  $\text{CuI} - \text{In}_2\text{Se}_3$  і до 10 мол. % в глибину концентраційного трикутника. Друге місце займає область гомогенності на основі  $\text{CuInSe}_2$  до 6 мол. % в системі  $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{In}_2\text{Se}_3$  і до 10 мол. % в глибину трикутника.

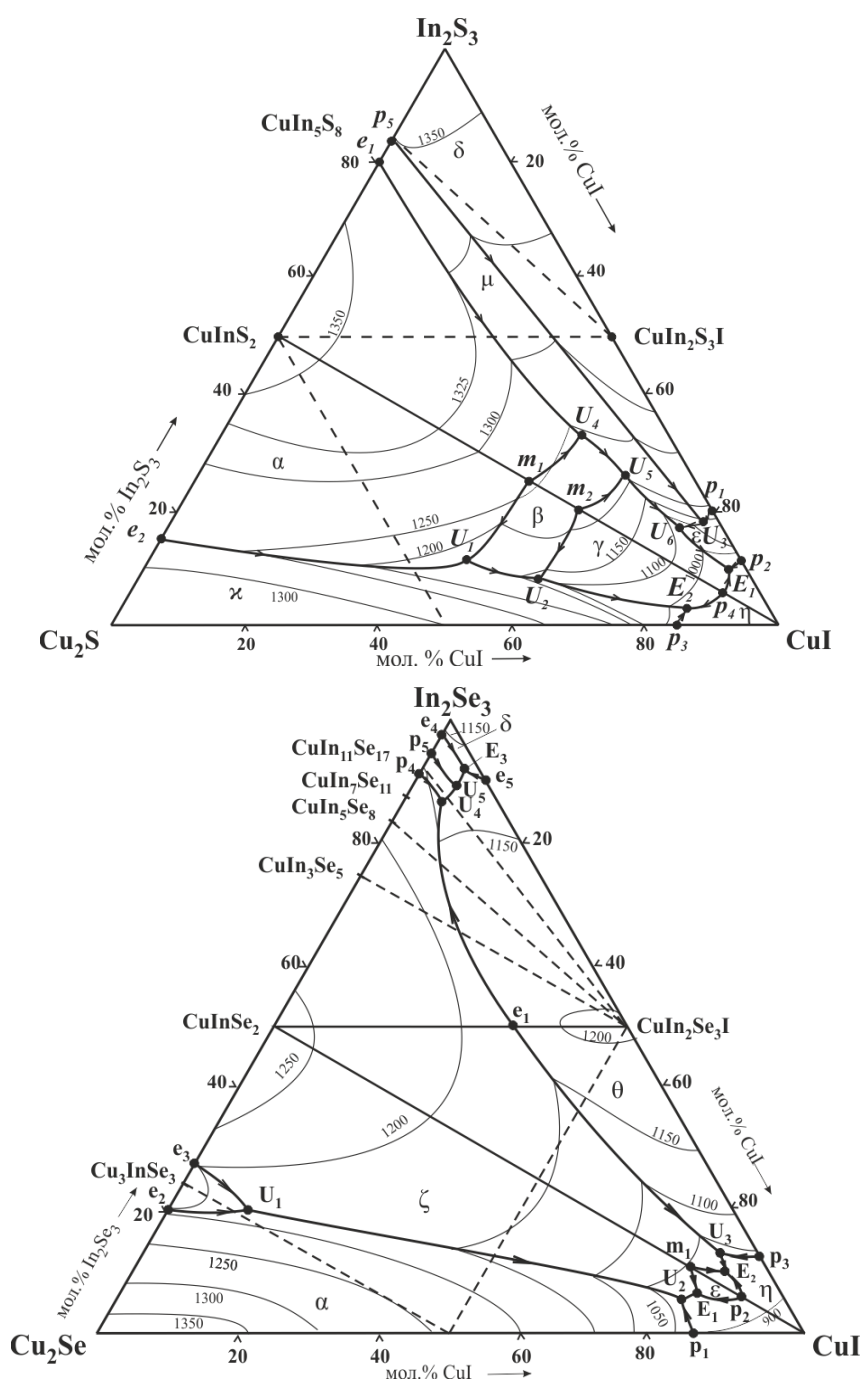


Рис. 5.4. Проекції поверхонь ліквідусу систем  $\text{Cu}_2\text{S}(\text{Se}) - \text{In}_2\text{S}(\text{Se})_3 - \text{CuI}$ .

Структуру халькогалогенідів типу  $A^I B^{III}_2 X^{VI}_3 Y^{VII}$  можна представити, як трьохшарову найщільнішу упаковку аніонів в якій  $\frac{3}{4}$  тетраедричних пустот зайняті катіонами  $B^{III}$ , наприклад Ga чи In, та статистичними сумішами  $0,5 A^I + 0,2 B^{III}$ , ( $A^I - Cu, Ag$ ), а  $\frac{1}{4}$  пустот лишаються вакантними [150,151]. Халькогалогенід типу  $A^I B^{III}_2 X^{VI}_3 Y^{VII}$  відноситься до катіоннодефектних сполук зі співвідношенням катіонів до аніонів 3:4. Аналогічне співвідношення мають сполука типу тіогалату  $CdGa_2Se_4$  та сполука  $\beta\text{-}Ag_2HgI_4$ , структурний тип  $CdAl_2S_4$ , обидві з яких кристалізуються в пр. гр. *I-4*. Відповідно до роботи [214] співвідношенням катіонів до аніонів 3:4 мають і інші сполуки, наприклад  $AgIn_5Se_8$ ,  $AgZnPS_4$ ,  $Cu_2HgI_4$ ,  $Hg_2SnSe_4$ . Як відомо алмазоподібні напівпровідники це речовини нормальної валентності з тетраедричними структурами, де катіони займають положення Zn, а аніони положення S, відповідно утворюючи структури похідні від сфалериту або вюрциту. Самі структури сфалериту та вюрциту є похідними від структури алмазу та лонсдаеліту, відповідно (рис. 5.5) [214, 215].

#### Алмазоподібні напівпровідники

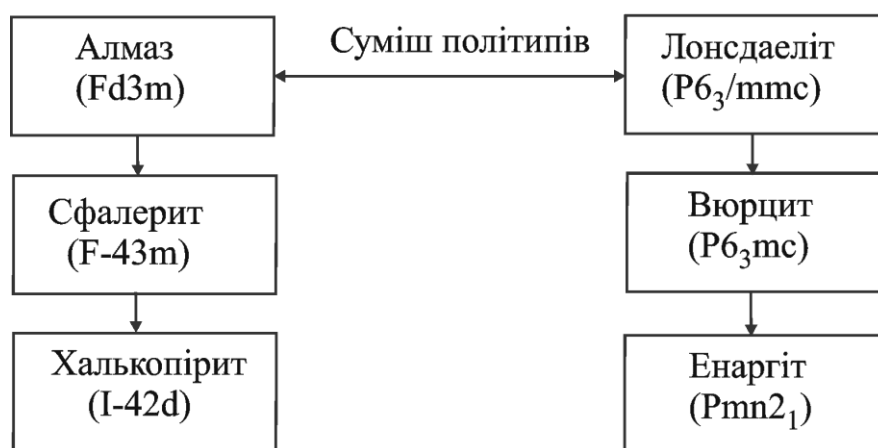


Рис. 5.5. Зв'язок між структурами алмазоподібних напівпровідників.

Таким чином дифрактограми таких сполук подібні між собою і подібні на дифрактограму сфалериту чи вюрциту. Надструктурні рефлекси з'являються, коли відбувається впорядкування атомів, зокрема тих, які заміщують атоми Цинку в структурі. При цьому відбувається пониження

симетрії до тетрагональної, в якій кристалізуються зокрема сполука НТМ- $\text{CuInS}_2$ , пр. гр.  $I-42d$  (рис. 5.5) [214, 215]. Розрізняють нормальні алмазоподібні сполуки, наприклад  $\text{CuI}$ ,  $\text{CuInS}_2$ . Для них характерна однакова кількість катіонів і аніонів в структурі,  $VEC = 4$ .  $VEC$  – valence electron concentration, валентна електронна концентрація. Та дефектні алмазоподібні сполуки, наприклад  $\text{Ga}_2\text{S}_3$ ,  $\text{AgIn}_5\text{Se}_8$ ,  $\text{AgZnPS}_4$ ,  $\text{Cu}_2\text{HgI}_4$ ,  $\text{Hg}_2\text{SnSe}_4$ . Їх склад можна представити формулою  $\text{K}_{n-u}\square_u\text{A}_n$ , де  $\text{K}$  – катіони,  $\square$  – вакансії,  $\text{A}$  – аніони,  $u$  – перша літера слова unoccupied, що означає незайнятий і позначає кількість вакансій. Для цих сполук  $VEC > 4$ . Якщо порахувати точніше, то для  $\text{Ga}_2\text{S}_3$ ,  $VEC = 4,8$ ; а для сполук  $\text{AgIn}_5\text{Se}_8$ ,  $\text{AgZnPS}_4$ ,  $\text{Cu}_2\text{HgI}_4$ ,  $\text{Hg}_2\text{SnSe}_4$ ,  $VEC = 4,571$ . Таке ж значення отримаємо і для тетрарних халькогенгалогенідів  $\text{A}^{\text{I}}\text{B}^{\text{III}}_2\text{X}^{\text{VI}}_3\text{Y}^{\text{VII}}$   $(1\cdot1+2\cdot3+3\cdot6+1\cdot7)/1+2+3+1 = 4,571$ . Якщо вважати вакансію, як атом з нульовою валентністю, то отримаємо для сполук  $\text{A}^{\text{I}}\text{B}^{\text{III}}_2\square\text{X}^{\text{VI}}_3\text{Y}^{\text{VII}}$   $1\cdot1+2\cdot3+1\cdot0+3\cdot6+1\cdot7)/1+2+1+3+1 = 4$ , тобто ця структура відноситься до тетраедричних, коли катіони оточені чотирма найближчими аніонами, що знаходяться у вершинах тетраедра. Всі координаційні многогранники в досліджуваних структурах сполук  $\text{A}^{\text{I}}\text{B}^{\text{III}}_2\text{X}^{\text{VI}}_3\text{Y}^{\text{VII}}$  є тетраедрами, як і в структурах сполук НТМ- $\text{CuI}$ , (пр. гр.  $F-43m$ ) чи НТМ- $\text{CuInS}(\text{Se})_2$  (пр. гр.  $I-42d$ ). Тому ці сполуки володітимуть напівпровідниковими властивостями. На рис. 5.6. представлені проєкції елементарних комірок досліджуваних сполук та  $\text{CdGa}_2\text{Se}_4$ ,  $\beta\text{-Ag}_2\text{HgI}_4$ . У вказаних структурах спостерігається подібне розміщення катіонів (табл.5.1), але в халькогенгалогенідах атоми  $\text{A}^{\text{I}}$  наполовину займають два положення 2b, 2d. Катіони  $\text{B}^{\text{III}}$  статистично знаходяться в тих же положеннях, що і  $\text{A}^{\text{I}}$ , заповнюючи їх на 20 %. Власні положення  $\text{B}^{\text{III}}$  тому залишаються частково вакантними, через заповненість на 80 %. Крім того Ga займає дві правильні системи точок 2a і 2c. В той час в сполуках  $\text{CdGa}_2\text{Se}_4$ ,  $\beta\text{-Ag}_2\text{HgI}_4$  положення 2a займає двохвалентний катіон, а положення 2c разом з 2b інший катіон в структурі (Ga та Ag, відповідно). Вакансія, очевидно займає положення 2d в цих структурах.

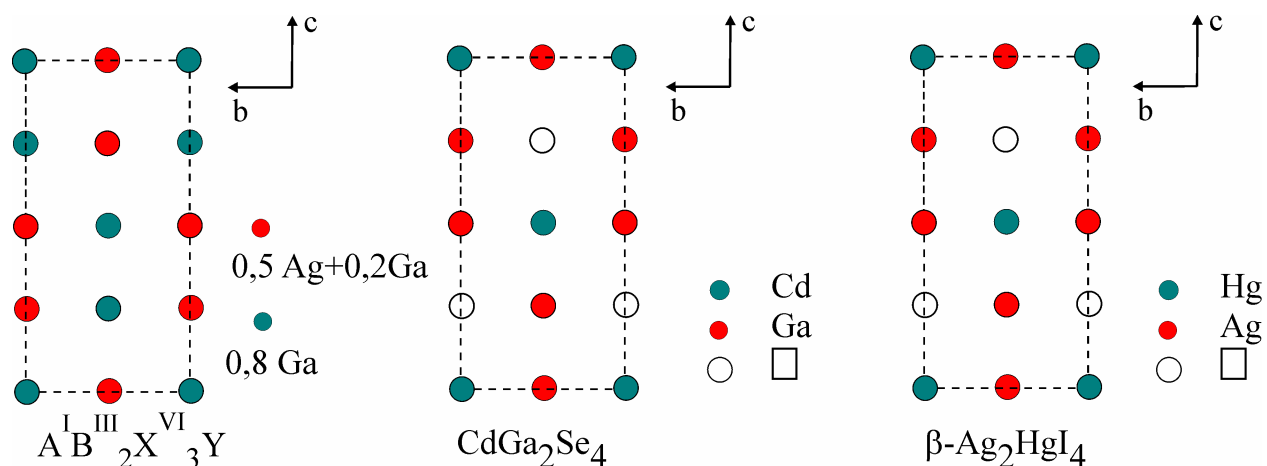


Рис. 5.6. Проекції кристалічних структур дефектних тернарних халькогенідів та халькогенгалогенідів, що кристалізуються в пр. гр.  $I-4$  на площину  $y0z$ .

Таблиця 5.1

Координати атомів в структурах тернарних та тетрарних сполук

$CdGa_2Se_4$ пр. гр. $I-4$ [212]	$\beta-Ag_2HgI_4$ пр. гр. $I-4$ [213]	$A^I B^III X^VI_3 Y^VII$ пр. гр. $I-4$ [дана робота]
2a (0 0 0) Cd (1)	2a (0 0 0) Hg (1)	2a (0 0 0) $B^III$ (0,8)
2c (0 $\frac{1}{2}$ $\frac{1}{4}$ ) Ga (1)	2c (0 $\frac{1}{2}$ $\frac{1}{4}$ ) Ag (1)	2c (0 $\frac{1}{2}$ $\frac{1}{4}$ ) $B^III$ (0,8)
2b (0 0 $\frac{1}{2}$ ) Ga (1)	2b (0 0 $\frac{1}{2}$ ) Ag (1)	2b (0 0 $\frac{1}{2}$ ) $0,5 A^I + 0,2 B^III$
		2d (0 $\frac{1}{2}$ $\frac{3}{4}$ ) $0,5 A^I + 0,2 B^III$
8g (x x z) S (1)	8g (x x z) I (1)	8g(x x z) $0,75 X^VI + 0,25 Y^VII$

Як видно з таблиці 5.2 міжатомні відстані  $M-4An$ , де  $M$  – це суміш  $0,5 A^I + 0,2 B^III$ ,  $An$  – це суміш  $0,75 X^VI + 0,25 Y^VII$ , збільшуються при переході від  $S \rightarrow Se$ ,  $Cl \rightarrow Br$ . Це добре узгоджується з радіусами відповідних халькогенів та галогенів ( $rS^{2-}=1,84 \text{ \AA}$ ,  $rSe^{2-}=1,91 \text{ \AA}$ ,  $rTe^{2-}=2,11 \text{ \AA}$ ,  $rCl^{-}=1,81 \text{ \AA}$ ,  $rBr^{-}=1,96 \text{ \AA}$ ,  $rI^{-}=2,20 \text{ \AA}$  [199]). Ці зміни впливають на зміни параметрів елементарних комірок цих структур (табл. 5.3).

Таблиця 5.2

Міжатомні відстані ( $d$ , Å) та координаційні числа (К.Ч.) атомів у структурах досліджених сполук  $\text{CuGa}_2\text{S}_3\text{I}$ ,  $\text{CuGa}_2\text{Se}_3\text{I}$ ,  $\text{AgGa}_2\text{Se}_3\text{Cl}$ ,  $\text{AgGa}_2\text{Se}_3\text{Br}$  в даній роботі та літературні дані по  $\text{AgGa}_2\text{S}_3\text{Cl}$

Міжатомні відстані та координаційні числа атомів Cu, Ga у структурі сполуки $\text{CuGa}_2\text{S}_3\text{I}$		
Атоми	$d$ , Å	К.Ч.
Ga1 – 4 An	2,3327	4
Ga2 – 4 An	2,2879	4
M1 – 4 An	2,1979	4
M2 – 4 An	2,3582	4
Міжатомні відстані та координаційні числа атомів Cu, Ga у структурі сполуки $\text{CuGa}_2\text{Se}_3\text{I}$		
Атоми	$d$ , Å	К.Ч.
Ga1 – 4 An	2,3799	4
Ga2 – 4 An	2,3663	4
M1 – 4 An	2,3799	4
M2 – 4 An	2,4945	4
Міжатомні відстані та координаційні числа атомів Ag, Ga у структурі сполуки $\text{AgGa}_2\text{Se}_3\text{Cl}$		
Атоми	$d$ , Å	К.Ч.
Ga1 – 4 An	2,4652	4
Ga2 – 4 An	2,3334	4
M1 – 4 An	2,5639	4
M2 – 4 An	2,7150	4
Міжатомні відстані та координаційні числа атомів Ag, Ga у структурі сполуки $\text{AgGa}_2\text{Se}_3\text{Br}$		
Атоми	$d$ , Å	К.Ч.
Ga1 – 4 An	2,4487	4
Ga2 – 4 An	2,3497	4
M1 – 4 An	2,6117	4
M2 – 4 An	2,6572	4
Міжатомні відстані та координаційні числа атомів Ag, Ga у структурі сполуки $\text{AgGa}_2\text{S}_3\text{Cl}$ [177]		
Атоми	$d$ , Å	К.Ч.
Ga1 – 4 An	2,4844	4
Ga2 – 4 An	2,2203	4
M1 – 4 An	2,2773	4
M2 – 4 An	2,7054	4



Таблиця 5.3

Тетрарні сполуки типу  $A^I B^{III} X^{VI}_3 Y^{VII}$ , що утворюються в системах  $A^I - B^{III} - X^{VI} - Y^{VII}$

Елементи			Cl пр. гр. $a; c \text{ \AA}$	Br пр. гр. $a; c \text{ \AA}$	I пр. гр. $a; (c) \text{ \AA}$	Елементи			Cl пр. гр. $a; (c) \text{ \AA}$	Br пр. гр. $a; (c) \text{ \AA}$	I пр. гр. $a; (c) \text{ \AA}$
Cu	S	Ga	?	?	$I-4 [204]^*$ 3,311, 10,4411	Ag	S	Ga	$I-4 [179]$ 5,7525, 10,2980	+	-
		In	?	?	+			In	$Fd-3m [150]$ 10,846	$Fd-3m [150]$ 10,84	$Fd-3m [151]$ 10,835
	Se	Ga	?	?	$I-4 [204]^*$ 5,5821, 10,981		Se	Ga	$I-4 [205]^*$ 5,9789, 10,8592	$I-4^*$ 5,9767, 10,8558	?
		In	?	$I-4 [150]$ 5,767, 11,540	$F-43m [150]$ 5,781			In	$Fd-3m [150]$ 11,351	$Fd-3m [150]$ 11,346 $P6_3mc [151]$ 4,162, 6,825	$Fd-3m [150]$ 11,377
	Te	Ga	?	?	$I-4^{**}$ 5,9147, 11,952		Te	Ga	$I-4 [208]$ 6,3044, 11,9562	?	$I-4^{**}$ 6,0041, 11,965
		In	$I-4 [150]$ 6,178, 12,356	$I-4 [150]$ 6,179, 12,358	$I-4 [150]$ 6,173, 12,350			In	$Fm-3m [150]$ 6,030	$Fm-3m [150]$ 6,038 $F-43m [151]$ 6,299	$Fm-3m [151]$ 6,043 $F-43m [151]$ 6,278

\* – дана робота; \*\* – не опубліковані дані; + – сполука отримана, але не вдалося порахувати структуру;

- – сполука не отримана; ? – дослідження не проводилися

При переході  $S \rightarrow Se \rightarrow Te$  параметри збільшуються, відповідно до розміру присутнього атому в структурі. При переході  $Cl \rightarrow Br \rightarrow I$  така закономірність не завжди прослідковується.

Відповідно до літературних даних [198], системи  $Ln_2S_3 - Ga(In)_2S_3$  характеризуються формуванням сполук  $P_3M_3Ga(In)_{1,67}S_7$  ( $P_3M=La, Ce, Y, Tb, Ho$ ), що плавляться конгруентно та кристалізуються у структурному типі  $Ce_6Al_{3,33}S_{14}$  (пр. гр.  $P6_3$ ). Існує велика кількість сполук типу  $P_3M_3BCX_7$  ( $P_3M = Y, La, Ce, Pr, Tb, Ho, B=6\text{-координований атом}, C=4\text{-координований атом}, X= S, Se$ ), що кристалізуються в структурному типі  $Ce_6Al_{3,33}S_{14}$  (пр. гр.  $P6_3$ ). Цей структурний тип допускає різну комбінацію елементів  $B$  та  $C$ , найбільш поширеними є: 1)  $C^I, B^{IV}$ ; 2)  $C^{II}, B^{III}$  [209], головна вимога – сума валентностей  $B$  та  $C$  рівна 5. Сполуки цієї групи викликають значний інтерес як нелінійнооптичні матеріали, іонні провідники [210]. В системах  $Ga_2S_3 - In_2S_3 - La_2S_3, Ga_2S_3 - La_2S_3 - Y(Pr, Ho)_2S_3, In_2S_3 - La_2S_3 - Pr_2S_3$  ми дослідили формування твердих розчинів  $La_3Ga_{1,67-x}In_xS_7; La_{3-x}Y(Pr, Ho)_xGa_{1,67}S_7; La_{3-x}Pr_xIn_{1,67}S_7$ , що дозволить в подальшому отримувати сплави цих твердих розчинів і змінювати їх фізичні властивості, зокрема нелінійнооптичні. Параметри елементарних комірок змінюються відповідно до радіусу атому, який присутній у структурі ( $rGa^{3+}=0,62 \text{ \AA}, rIn^{3+}=0,81 \text{ \AA}, rLa^{3+}=1,01 \text{ \AA}, rY^{3+}=0,89 \text{ \AA}, rPr^{3+}=1,01 \text{ \AA}, rHo^{3+}=0,89 \text{ \AA}$ ).

Порівнюючи ізотермічні перерізи систем  $Ga_2S_3 - In_2S_3 - La_2S_3$  та  $Ga_2S_3 - In_2S_3 - Er_2S_3$  (рис. 5.7), слід відмітити, що  $La$  і  $Er$  є лантаноїдами, але за властивостями відносяться до різних підгруп (церієвої та ітрієвої). В системі з Лантаном були знайдені неперервні ряди твердих розчинів, на відміну від  $Er$ -вмісної системи. Замінюючи  $Er$  на інші метали ітрієвої групи, наприклад,  $Y, Tm, Yb$ , були отримані ізоструктурні тетрарні фази складів:  $Ga_{2,78}In_{3,88}Y_{3,35}S_{15}, Ga_{2,98}In_{2,66}Er_{4,37}S_{15}, Ga_{3,37}In_{1,26}Tm_{5,37}S_{15}, Ga_{3,46}In_{1,58}Yb_{4,96}S_{15}$ , загальні формули яких:  $Ga_{2(2-x)}In_{2(1+x-y+z)}Y(Er, Yb)_{2(2+y-z)}S_{15}, Ga_{2(2-x)}In_{2(1+x-y+z)}Tm_{2(2+y)}S_{15}$  (де  $x$  – сумарне значення зайнятості позицій  $In1, In2$ ;  $y$  – значення зайнятості  $P_3M$ ;  $z$  – значення зайнятості  $In4$ ).

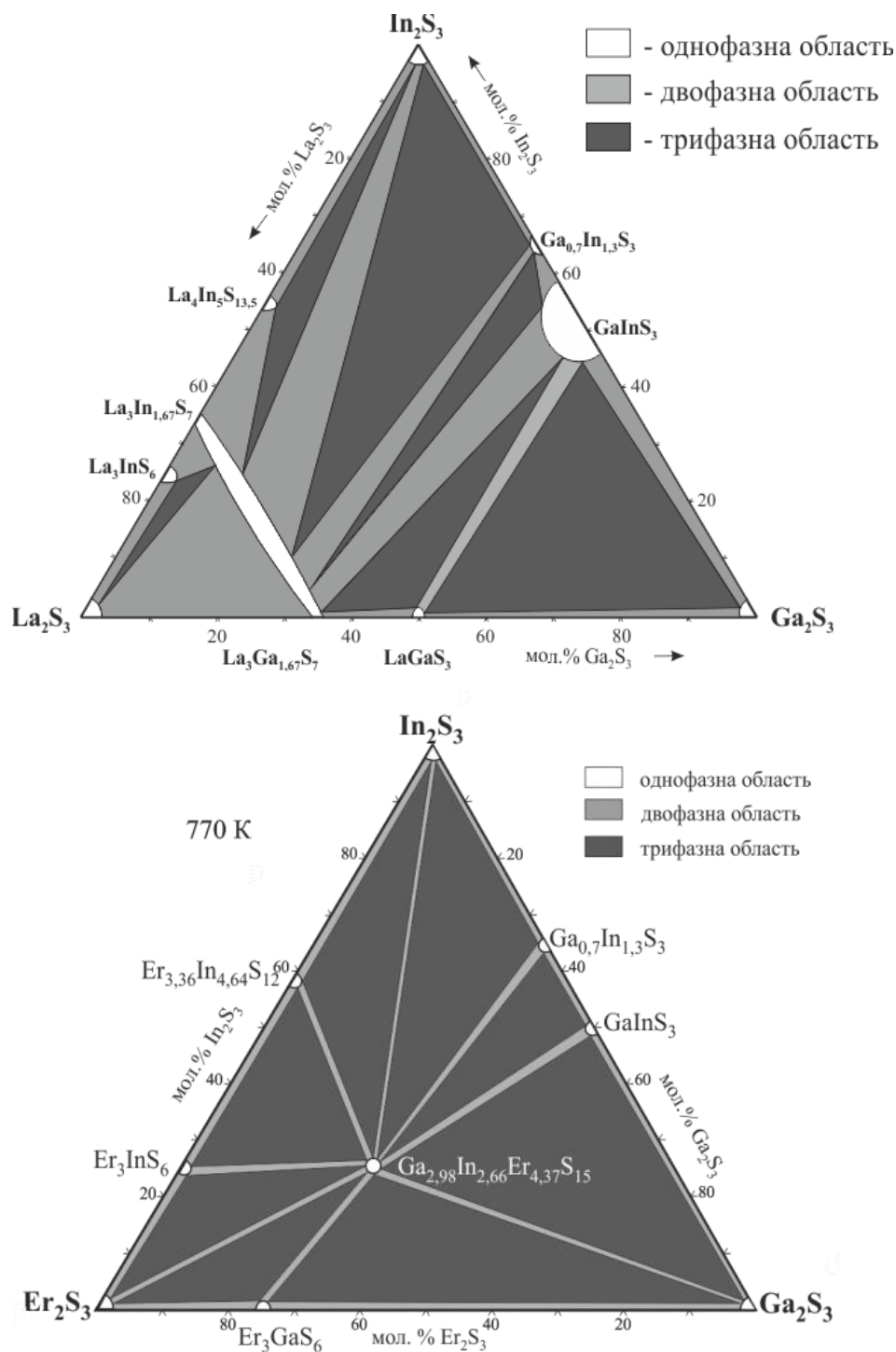


Рис. 5.7. Ізотермічні перерізи систем  $\text{Ga}_2\text{S}_3 - \text{In}_2\text{S}_3 - (\text{La})\text{Er}_2\text{S}_3$  при 770 К.

У 50-х роках минулого сторіччя з'явилися роботи, що описували появу нового класу стекол, отриманих уже не на основі оксидів, а халькогенідів металів. З часу своєї появи, склоподібні напівпровідники знайшли широке практичне застосування, оскільки володіють, в деяких випадках, кращими

властивостями ніж кристалічні, а з огляду на простішу технологію отримання, складають їм серйозну конкуренцію у використанні. Прикладом систем, в яких утворюються склоподібні напівпровідники є  $\text{As}_2\text{S}_3 - \text{As}_2\text{Se}_3$ ,  $\text{As}_2\text{Se}_3 - \text{As}_2\text{Te}_3$ ,  $\text{As}_2\text{S}_3 - \text{As}_2\text{Te}_3$ ,  $\text{As}_2\text{S}_3 - \text{Te}_2\text{S}$ ,  $\text{As}_2\text{S}_3 - \text{Sb}_2\text{S}_3$ ,  $\text{As}_2\text{Se}_3 - \text{Sb}_2\text{Se}_3$ . Були також синтезовані сплави на основі сульфідів і селенідів Арсену з сульфідами і селенідами елементів I, II, III, IVб підгруп періодичної системи. Явище склоутворення на основі халькогенідів рідкоземельних елементів вперше було зафіксоване дослідниками [166], вони містять РЗМ від La до Er та Y (рис. 1.9). Склоутворенню в системах  $\text{Ln}_2\text{S}_3 - \text{Ga}_2\text{S}_3$  сприяє наявність евтектик поблизу складу  $\text{La}_2\text{S}_3 \cdot 1,8\text{Ga}_2\text{S}_3$ .

Чистий  $\text{Ga}_2\text{S}_3$  в склоподібному стані не спостерігався. З усіх сульфідів РЗМ,  $\text{La}_2\text{S}_3$  дає найбільшу область склоутворення. В сполуці  $\text{Ga}_2\text{S}_3$  наявні три ковалентні зв'язки Ga – S та один координаційний ковалентний зв'язок Ga – S (рис. 5.8). Введення іонного  $\text{La}_2\text{S}_3$  до  $\text{Ga}_2\text{S}_3$  сприяє отриманню останнього в склоподібному стані, тобто  $\text{La}_2\text{S}_3$  виконує роль модифікатора зв'язків  $\text{Ga}_2\text{S}_3$ . При цьому відбувається руйнування координаційного зв'язку Ga –  $\text{S}^0$  та заміна  $\text{S}^0$  на аніон  $\text{S}^{2-}$ , який зв'язується із Ga таким чином, що його тетраедричне оточення не порушується (рис. 5.8). Крім того, трьохкоординований атом  $\text{S}^0$  в результаті стає містковим двоохкоординованим атомом. Цей процес створює негативно заряджені пустоти, які потім можуть бути заповнені іонами  $\text{La}^{3+}$  (рис. 5.8). Довжина зв'язків Ga – S 2,26 Å, для  $\text{Ga}_2\text{S}_3$  довжина зв'язків у стеклах та кристалах однакова, La–S 2,93 Å.

Халькогенідні стекла мають широку область застосування, зокрема, їх використовують як матеріали для виготовлення іонселективних електродів, застосовуючи різні склади для визначення різних іонів. Наприклад, для визначення  $\text{Ag}^+$  використовують стекла систем Ag–As–S, Ag–As–Se;  $\text{Br}^-$  – стекла систем AgBr–Ag<sub>2</sub>S–As<sub>2</sub>S<sub>3</sub>. Введення галогенідів в ці стекла підвищує провідність та чутливість електродів. Також відомо, що добавка AgI в стекла системи GeS<sub>2</sub>–Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> суттєво покращує їх нелінійно оптичні властивості та підвищує термічну стабільність. Стекла системи  $\text{La}_2\text{S}_3 - \text{Ga}_2\text{S}_3$  застосовують

для модуляції лазерного випромінювання, що використовується в лазерній хірургії. Зокрема, лазери з довжиною хвилі випромінювання 2,9 мкм, Er:YAG, особливо часто застосовуються у щелепно-лицевій хірургії та урології. Проте їх суттєвим недоліком є те, що дана довжина хвилі досить інтенсивно поглинається традиційними оптичними кремнієвими волокнами.

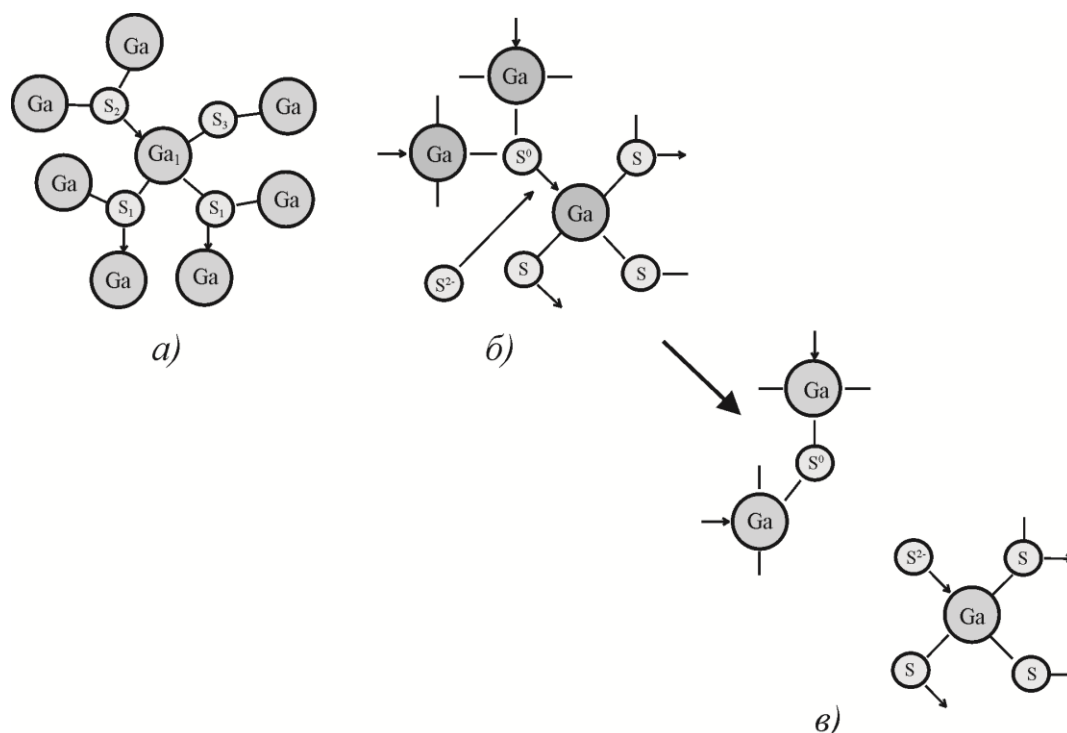


Рис. 5.8. Ковалентні кристалічні зв'язки сполуки  $\text{Ga}_2\text{S}_3$  (а) та ефекти впливу  $\text{La}_2\text{S}_3$  на  $\text{Ga}_2\text{S}_3$  (б, в). [168]

А волокна, на основі GaLaS здатні добре пропускати цю довжину хвилі, вони нетоксичні, мають високу температуру плавлення, що і робить їх ідеальними для малоінвазивної хірургії. Потреба в оптичних підсилювачах для довжин хвиль 1,3 та 1,5 мкм для телекомунікаційних пристроїв підвищила інтерес до халькогенідних стекол системи  $\text{La}_2\text{S}_3 - \text{Ga}_2\text{S}_3$  легованих РЗМ, такими як  $\text{Pr}^{3+}$ ,  $\text{Nd}^{3+}$ ,  $\text{Dy}^{3+}$  та  $\text{Er}^{3+}$ , як до потенційних матеріалів саме для виготовлення таких лазерів [177].

В попередніх роботах було встановлене існування області склування в системі  $\text{La}_2\text{S}_3 - \text{Ga}_2\text{S}_3 - \text{Er}_2\text{S}_3$ , яка знаходиться в межах 50–75 мол.%  $\text{Ga}_2\text{S}_3$  та простягається всередину концентраційного трикутника на 3 мол.%  $\text{Er}_2\text{S}_3$

[173] та в системах  $\text{La}_2\text{S}_3 - \text{Ga}_2\text{S}_3 - \text{AgCl(I)}$ , які знаходяться в концентраційних межах 50-75 мол.%  $\text{Ga}_2\text{S}_3$  по перерізу  $\text{La}_2\text{S}_3 - \text{Ga}_2\text{S}_3$  та спрямовані всередину концентраційного трикутника до 6 мол.%  $\text{AgCl(I)}$  [178]. За нашими даними область склоутворення в  $\text{Ga}_2\text{S}_3 - \text{La}_{1,8}\text{Pr}_{0,2}\text{S}_3 - \text{CuI}$  знаходиться в межах 50-75 мол.% у системі  $\text{Ga}_2\text{S}_3 - \text{La}_{1,8}\text{Pr}_{0,2}\text{S}_3$  та містить до 2 мол.%  $\text{CuI}$  (рис. 4.18). Встановлена нами область склоутворення в системі  $\text{Ga}_2\text{S}_3 - \text{La}_2\text{S}_3 - \text{AgBr}$  (рис. 4.20), яка знаходиться в межах 50-75 мол.%  $\text{Ga}_2\text{S}_3$  по перерізу  $\text{Ga}_2\text{S}_3 - \text{La}_2\text{S}_3$  та простягаються всередину концентраційного трикутника до 5 мол.%  $\text{AgBr}$  (рис. 4.20). Як бачимо, введення в склад аргентум галогеніду збільшує область склування вдвічі (для  $\text{AgBr}$  дещо менше), хоча температурні характеристики стекол погіршуються. Для стекол  $\text{La}_2\text{S}_3 - \text{Ga}_2\text{S}_3$   $T_G$  змінюється в межах 0,323-0,626 [173]; для  $\text{Ga}_2\text{S}_3 - \text{La}_2\text{S}_3 - \text{AgCl}$   $T_G$  змінюється в межах 0,049-0,129 (таблиця 4.32), для  $\text{Ga}_2\text{S}_3 - \text{La}_2\text{S}_3 - \text{AgI}$   $T_G$  змінюється в межах 0,139-0,287 (таблиця 4.34), для стекол  $\text{Ga}_2\text{S}_3 - \text{La}_2\text{S}_3 - \text{AgBr}$   $T_G$  змінюється в межах 0,278-0,305 (таблиця 4.33); для стекол  $\text{Ga}_2\text{S}_3 - \text{La}_{1,8}\text{Pr}_{0,2}\text{S}_3 - \text{CuI}$   $T_G$  змінюється в межах 0,164-0,409 (таблиця 4.31).

За результатами робіт [172, 173, 179] введення Ербію призводить до виникнення інтенсивних смуг фотолюмінесценції, пов'язаних із внутріцентровими переходами в 4f-оболонці  $\text{Er}^{3+}$  а також сприяє утворенню мікро- та нанонеоднорідностей в стеклах. Характерні особливості зміни спектрів фотолюмінесценції вказують на перспективність використання стекол в якості фотолюмінесцентних матеріалів. В нашій роботі ми з'ясували, що при додаванні аргентум галогенідів збільшується прозорість стекол у видимому і близькому ІЧ- діапазоні. Підбираючи компонентний склад можна отримати напівпровідники з набором властивостей, що робить їх перспективними у використанні в ролі люмінесцентних матеріалів, приймачів видимої та ІЧ області спектра, для застосувань в нелінійній оптиці і т.д.

## ВИСНОВКИ

1. За результатами ДТА, РФА сплавів квазіпотрійних систем  $\text{Cu}_2\text{S}(\text{Se}) - \text{In}_2\text{S}(\text{Se})_3 - \text{CuI}$  вперше побудовано 6 діаграм стану, 8 політермічних перерізів, ізотермічні перерізи систем  $\text{Cu}_2\text{S}(\text{Se}) - \text{In}_2\text{S}(\text{Se})_3 - \text{CuI}$  (770 K) та їх проекції поверхонь ліквідусу на концентраційний трикутник. Вперше визначені області первинної кристалізації бінарних, тернарних та тетрарних сполук  $\text{CuIn}_2\text{S}(\text{Se})_3\text{I}$  (загальної формули  $\text{A}^{\text{I}}\text{B}^{\text{III}}_2\text{X}^{\text{VI}}_3\text{Y}^{\text{VII}}$ ), характер моноваріантних та температури нонваріантних процесів в досліджених системах  $\text{Cu}_2\text{S}(\text{Se}) - \text{In}_2\text{S}(\text{Se})_3 - \text{CuI}$ .
2. За результатами РФА вперше побудовані ізотермічні перерізи квазіпотрійних систем  $\text{Ga}_2\text{S}_3 - \text{In}_2\text{S}_3 - \text{La}(\text{Er})_2\text{S}_3$  при 770 K. Зафіксоване утворення НРТР між  $\text{La}_3\text{Ga}_{1,67}\text{S}_7$  та  $\text{La}_3\text{In}_{1,67}\text{S}_7$  з гексагональною структурою, пр. гр.  $P6_3$  та нової тетрарної фази  $\text{Ga}_{2,98}\text{In}_{2,66}\text{Er}_{4,37}\text{S}_{15}$  у  $\text{Ga}_2\text{S}_3 - \text{In}_2\text{S}_3 - \text{Er}_2\text{S}_3$  системі. Вперше методом монокристалу досліджена кристалічна структура чотирьох нових ізоструктурних тетрарних фаз загальною формулою  $\text{Ga}_{2(2-x)}\text{In}_{2(1+x-y+z)}\text{Y}(\text{Er}, \text{Yb})_{2(2+y-z)}\text{S}_{15}$ ,  $\text{Ga}_{2(2-x)}\text{In}_{2(1+x-y+z)}\text{Tm}_{2(2+y)}\text{S}_{15}$  (де  $x$  – сумарне значення зайнятості позицій  $\text{In}1$ ,  $\text{In}2$ ;  $y$  – значення зайнятості РЗМ;  $z$  – значення зайнятості  $\text{In}4$ ). Фази кристалізуються у моноклінній сингонії, пр. гр.  $C2/m$ , у власному структурному типі. Вперше встановлено утворення НРТР при 770 K у системах  $\text{La}_{3-x}\text{Pr}(\text{Ho})_x\text{Ga}_{1,67}\text{S}_7$ ,  $\text{La}_{3-x}\text{Pr}_x\text{In}_{1,67}\text{S}_7$ ,  $x = 0 - 3$  з гексагональною структурою, пр. гр.  $P6_3$ .
3. Вперше побудовані ізотермічні перерізи систем  $\text{Ga}_2\text{S}_3 - \text{La}_2\text{S}_3 - \text{CuI}$  (770 K),  $\text{Ga}_2\text{S}_3 - \text{La}_2\text{S}_3 - \text{AgBr}$  (670 K) за даними РФА. В системах зафіксоване існування тетрарних сполук  $\text{Cu}(\text{Ag})\text{Ga}_2\text{S}_3\text{Br}(\text{I})$  загальної формули  $\text{A}^{\text{I}}\text{B}^{\text{III}}_2\text{X}^{\text{VI}}_3\text{Y}^{\text{VII}}$ . Загалом, методом порошку досліджено кристалічну структуру чотирьох нових тетрарних сполук типу  $\text{A}^{\text{I}}\text{B}^{\text{III}}_2\text{X}^{\text{VI}}_3\text{Y}^{\text{VII}}$ , що кристалізуються в тетрагональній сингонії, пр. гр.  $I-4$ , структурний тип  $\text{CuIn}_2\text{Te}_3\text{Cl}$ , з параметрами комірки:  $\text{CuGa}_2\text{S}_3\text{I}$  ( $a = 3,311(2) \text{ \AA}$ ,  $c = 10,4411(5) \text{ \AA}$ ),  $\text{CuGa}_2\text{Se}_3\text{I}$  ( $a = 5,5821(3) \text{ \AA}$ ,  $c = 10,981(2) \text{ \AA}$ ),  $\text{AgGa}_2\text{Se}_3\text{Cl}$  ( $a = 5,9789(3) \text{ \AA}$ ,  $c = 10,8592(7) \text{ \AA}$ ),  $\text{AgGa}_2\text{Se}_3\text{Br}$  ( $a = 5,9767(3) \text{ \AA}$ ,  $c = 10,8558(7) \text{ \AA}$ ).

4. Методом РФА вперше встановлена область склоутворення в системі  $\text{Ga}_2\text{S}_3 - \text{La}_2\text{S}_3 - \text{AgBr}$ , протяжністю всередину концентраційного трикутника 5 мол. %  $\text{AgBr}$  та  $\text{Ga}_2\text{S}_3 - \text{La}_{1,8}\text{Pr}_{0,2}\text{S}_3 - \text{CuI}$ , протяжністю всередину концентраційного трикутника 2 мол. %  $\text{CuI}$ . За результатами ДТА визначені температурні характеристики стекол  $\text{Ga}_2\text{S}_3 - \text{La}_2\text{S}_3 - \text{AgCl}(\text{Br}, \text{I})$ ,  $\text{Ga}_2\text{S}_3 - \text{La}_{1,8}\text{Pr}_{0,2}\text{S}_3 - \text{CuI}$ , зокрема константа Грубі  $K_G$ , що знижує своє значення при додаванні галогенідів до стекол  $\text{Ga}_2\text{S}_3 - \text{La}_2\text{S}_3$ .

5. Вперше досліджені спектри оптичного поглинання стекол складів: 66-х мол.%  $\text{Ga}_2\text{S}_3 - 30$  мол.%  $\text{La}_2\text{S}_3 - 4$  мол.%  $\text{AgCl} - x$  мол.%  $\text{Er}_2\text{S}_3$ ,  $x = 0; 1; 3$  мол.%; 67-х мол.%  $\text{Ga}_2\text{S}_3 - 30$  мол.%  $\text{La}_2\text{S}_3 - 3$  мол.%  $\text{AgI} - x$  мол.%  $\text{Er}_2\text{S}_3$ ,  $x = 0; 0,75; 1,5$  мол.%, в діапазоні 4000-10500 Å. Встановлено, що стекла є прозорими у видимому діапазоні і містять вузькі смуги поглинання в Ербійовмісних зразках. У зразках з  $\text{AgCl}$  інтенсивність максимумів поглинання вища ніж з  $\text{AgI}$ , що пов'язано з переходом у збуджений стан більшої кількості іонів Ербію. Отже, досліджені халькогенгалогенідні стекла можна використовувати в якості матеріалів для активних та пасивних середовищ лазерної техніки.



### СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Хансен М., Андерко К. Структуры двойных сплавов. Москва: Металлургиздат, 1962. Т. I. 126 с.
2. Yohanncen F., Vollmer H. Study of Copper-Copper Sulfide System. *Erzbergbau und Metallhüttenwesen*. 1960. Vol. 13, № 7. P. 313.
3. Nobuo M., Kichiro K. The system Cu-S. *Amer. Mineralogist*. 1970. Vol. 55, № 1-2. P. 106.
4. Eugene H., Roseboom Y.R. An investigation of the system Cu-S and some natural copper sulfides between 25 °C and 700 °C. *Econ. Geol.* 1966. Vol. 61, № 4. P. 641.
5. Эллиот Р.П., Захарова А.М., Золоторевский В.С. Структуры двойных сплавов. Москва: Металлургия, 1970. 261 с.
6. Heyding R.D. The Copper-Selenium system at temperatures to 850 K and pressures to 50 kbar. *Canad. J. Chem.* 1966. Vol. 44. P. 1233.
7. Okamoto K. The system Cu-Se. *Japan. J. Appl. Phys.* 1971. Vol. 10, № 4. P. 508.
8. Berry Z. C. The Copper-Selenium system. *Amer. Mineralogist*. 1954. Vol. 39, № 5-6. P. 504.
9. Lukashev P., Lambrecht R. L., Kotani T., M. van Schilfgaarde. Electronic and crystal structure of  $\text{Cu}_{2-x}\text{S}$ : full-potential structure calculations. *Physical Review, Serie 3. B - Condensed Matter*. 1998. Vol. 76. P. 1 – 14.
10. Janosi A. La structure du cuivreux quadratique. *Acta cryst.* 1964. Vol. 17. P. 311 – 312.
11. Gulay L., Daszkiewicz M., Strok O., Pietraszko A. Crystal structure of  $\text{Cu}_2\text{S}$ . *Chem. Met. Alloys*. 2011. Vol. 4. P. 200 – 205.
12. Rahlfs P. Ueber die kubischen Hochtemperaturmodifikationen der Sulfide und Telluride des Silbers und des einwertigen Kupfers. *Zeitschrift fuer Physikalische Chemie, Abteilung B: Chemie der Elementarprozesse, Aufbau der Materie*. 1936. Vol. 31. P. 157 – 194.

13. Borchert W. Gitterumwandlungen im System  $\text{Cu}_{2-x}\text{Se}$ . *Zeitschrift fuer Kristallographie, Kristallgeometrie, Kristallphysik, Kristallchemie*. 1945. Vol. 106. P. 5 – 24.
14. Yamamoto K., Kashida S. X-ray study of the average structure of  $\text{Cu}_2\text{Se}$  and of  $\text{Cu}_{1.8}\text{S}$  in the room temperature and high temperature phases. *Journal of Solid State Chemistry*. 1991. Vol. 93. P. 202 – 211.
15. Zavrazhnov A.Y., Turchen D.N., Goncharov E.G., Zlomanov V.P. Manometric method for the study of P–T–X diagrams. *J. Phase Equilib.* 2001. Vol. 22. P. 482 – 490.
16. Pardo M.P., Guittard M., Chilouet A., Tomas A. Diagramme de phases gallium-soufre et études structurales des phases solides. *J. Solid State Chem.* 1993. Vol. 102. P. 423 – 433.
17. Okamoto H. Ga–S (Gallium-Sulfur). *Materials Park*, Ohio: ASM International. 1990. Vol. 2. P. 1849 – 1850.
18. Рустамов П.Г., Мардахаев Б.И., Сафаров М.Г. Исследование диаграммы состояния системы галлий-сера. *Изв. АН СССР. Неорган. материалы*. 1967. Т. 3, № 3. С. 479 – 484.
19. Lieth R.M.A., Heijligers H.J.M., Heijden C.W.M. The P–T–X phase diagram of the system Ga–S. *J. Electrochem. Soc.* 1966. Vol. 113. P. 798 – 801.
20. Медведева З.С. Халькогениды элементов III подгруппы Периодической системы. Москва: Наука, 1968. 216 с.
21. Belal A.E., Elshaikh H.A., Ashraf I.M. Electronic transport properties  $\text{Ga}_2\text{S}_3$  single crystal. *Cryst. Res. Technol.* 1994. Vol.29, № 7. P. 92 – 95.
22. Mushinskii V.P., Palaki L.I., Chebotaru V.V. Optical absorption in  $\alpha\text{-Ga}_2\text{S}_3$  single crystals. *Phys. Status Solidi B*. 1977. Vol. 83, № 2. P. 149 – 153.
23. Okamoto H. Ga–Se (Gallium-Selenium). *Materials Park*, Ohio: ASM International. 1990. Vol. 2. P. 1852 – 1854.
24. Dieleman J., M. Sanders F.H., Dommelen Van J. H. J. The phase diagram of the Ga–Se system. *Philips J. Res.* 1982. Vol. 37. P. 204 – 229.

25. Mikkelsen J.C.Jr. Critical examination of  $\text{Ga}_2\text{Se}_3$  phase equilibria. *J. Solid State Chem.* 1981. Vol. 40. P. 312 – 317.
26. Ollitaut-Fichet R., Rivet J., Flahaut E.T.J. Le système Ga–Se et les sélénures de gallium. *J. Solid State Chem.* 1980. Vol. 33. P. 49 – 61.
27. Suzuki H., Mori R. Phase study of the binary system Ga–Se. *Jpn. J. Appl. Phys.* 1974. Vol. 13, № 4. P. 417 – 423.
28. Terhell J.C.J.M., Lieth R.M.A. Structures and compounds in the system  $\text{Ga}_{1-x}\text{Se}_x$ . *Phys. Status Solidi A.* 1972. Vol. 10. P. 529 – 535.
29. Палатник Л.С., Белова Е.К. Исследование диаграммы состояния Ga–Se. *Изв. АН СССР. Неорган. материалы.* 1966. Т. 2, № 4. С. 770 – 771.
30. Рустамов П.Г., Бабаева Б.К., Лужная Н. П. Взаимодействие галлия с селеном. *Изв. АН СССР. Неорган. материалы.* 1965. Т. 1, № 6. С. 775 – 776.
31. Кошкин В.М., Галчинецкий Л.П., Кулик В.Н., Гусев Г.К. Детекторы ионизирующих излучений на основе радиационно-стойких кристаллических полупроводников типа  $\text{In}_2\text{Te}_3$ . *Атомная энергия.* 1977. Т.42, № 4. С. 290 – 294.
32. Савченко К.В. Рентгеноиндуцированная проводимость  $\text{Ga}_2\text{Se}_3$ . Письма в ЖТФ. 2008. Т.34, № 22. С. 30 – 35.
33. Tomas A., Pardo M.P., Guittard M. [et al.] Determination des structures des formes alpha and beta de  $\text{Ga}_2\text{S}_3$ . *Mater. Res. Bull.* 1987. Vol. 22. P. 1549 – 1554.
34. Jones C.Y., Bryan J.C., Kirschbaum K., Edwards J. G. Refinement of the crystal structure of digallium trisulfide  $\text{Ga}_2\text{S}_3$ . *Z. Kristallogr. New Crys. Struct.* 2001. Vol. 216. P. 327 – 328.
35. Tomas A., Guymont M., Pardo M.P. [et al.] X-Ray diffraction and electron microscopy studies of  $\alpha$ - and  $\beta$ - $\text{Ga}_2\text{S}_3$ . *Phys. Status Solidi A.* 1988. Vol. 107. P. 775 – 784.
36. Рустамов Р.Г., Бахтияров И.Б. Фазовые равновесия в системе  $\text{Ga}_2\text{S}_3$ – $\text{Sm}_2\text{O}_3$ . *Журн. неорган. химии.* 1978. Vol. 23. С. 938 – 940.
37. Collin G., Flahaut J., Guittard M., Loireau-Lozac'h A.M. Préparation et structure de  $\text{Ga}_2\text{S}_3$   $\alpha$  type wurtzite lacunaire. *Mater. Res. Bull.* 1976. Vol. 11. P. 285 – 292.

38. Goodyear J., Steigmann G.A. The crystal structure of alpha-Ga<sub>2</sub>S<sub>3</sub>. *Acta Cryst.* 1963. Vol. 16. P. 946 – 949.
39. Krämer V., Nitsche R., Ottemann J. New single-crystalline phases in the system Ga<sub>2</sub>S<sub>3</sub>–In<sub>2</sub>S<sub>3</sub>. *J. Cryst. Growth.* 1970. Vol. 7. P. 285 – 289.
40. Guittard M., Carcaly C., Kabre T.S. [et al.]. The gallium sulfide-silver sulfide system. Phase diagram. Crystallographic study and ionic conductivity of silver gallium sulfide (Ag<sub>9</sub>GaS<sub>6</sub>). *Ann. Chim.* 1983. Vol. 8, № 3. P. 215 – 225.
41. Dogguy Smiri L., Pardo M.P., Dung N.H. Etude cristallographique du système FeS–Ga<sub>2</sub>S<sub>3</sub>. *CR Hebd. Seances Acad. Sci. C.* 1978. Vol. 287. P. 415 – 418.
42. Hahn H., Klingler W. Ueber die Kristallstrukturen von Ga<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, Ga<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> und Ga<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>. *Z. Anorg. Allg. Chem.* 1949. Vol. 259. P. 135 – 142.
43. Hahn H., Frank G. Ueber die Kristallstruktur des GaS. *Z. Anorg. Allg. Chem.* 1955. Vol. 278. P. 340 – 348.
44. Палатник Л.С., Белова Е.К. Исследование полиморфизма селенида Ga<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> переменного состава. *Изв. АН СССР. Неорган. материалы.* 1965. Т.1, № 11. С. 1882 – 1888.
45. Mikkelsen J.C. Ternary phase relations of the chalcopyrite compound CuGaSe<sub>2</sub>. *J. Electron. Mater.* 1981. Vol. 10. P. 541 – 558.
46. Luebberts D., Leute V. The crystal structure of beta-Ga<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>. *J. Solid State Chem.* 1982. Vol. 43. P. 339 – 345.
47. Ghemard G., Jaulmes S., Etienne J., Flahaut J. Structure de la phase ordonnee du sesquiseleniure de gallium, Ga<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>. *Acta Crystallogr. C.* 1983. Vol. 39. P. 968 – 971.
48. Gödecke T., Schubert K. On the phase diagram InS<sub>x</sub>. *Z. Metallkunde.* 1985. Vol. 76. P. 358 – 364.
49. Muschinsky V.P., Ambross V.P. Zustandsdiagramm des Systems Ga<sub>2</sub>S<sub>3</sub>–In<sub>2</sub>S<sub>3</sub>. *Kristall. und Techn.* 1970. Vol.5, № 4. P. 5 – 7.
50. Ansell G.B., Boorman R.S. Phase relationships in the In–S system. *J. Electrochem. Soc.* 1971. Vol. 118. P. 133 – 136.

51. Zavrazhnov A.Y., Naumov A.V., Anorov P.V. [et al.]. T-x phase diagram of the In–S system. *Inorg. Mater.* 2006. Vol. 42, № 12. P. 1294 – 1298.
52. White C.E.T., Okamoto H. Phase diagrams of indium alloys and their engineering applications. Metals Park, Ohio: ASM International. 1992. P. 338.
53. Kosyakov A.V., Zavrazhnov A.Yu., Naumov A.V. Refinement of the In–S phase diagram using spectrophotometric characterization of equilibria between hydrogen and indium sulfides. *Inorg. Mater.* 2010. Vol.46, № 4. P. 343 – 345.
54. Okamoto H. In–S (Indium-Sulfur). *J. Phase Equilib.* 2013. Vol. 34, №. 2. P. 149 – 150.
55. Jayakrishnan R., John T.T., Sudha Kartha C. [et al.]. Defect analysis of sprayed  $\beta$ -In<sub>2</sub>S<sub>3</sub> thin films using photoluminescence studies. *Semicond. Sci. And Technol.* 2005. Vol. 20. P. 1162.
56. Puspitasari I., Gujar T.P., Jung K.D., Joo O.S. Simple chemical method for nanoporous network of In<sub>2</sub>S<sub>3</sub> platelets for buffer layer in CIS solar cells. *J. Mater Process Technol.* 2008. Vol. 201. P. 775 – 779.
57. Stubbs M.F., Schufle I.A., Thompson A.I., Dunkan I.M. The In–In<sub>2</sub>S<sub>3</sub> system. *J. Amer. Chem. Soc.* 1952. Vol. 72. P. 1441 – 1443.
58. Славнова Г.К., Лужная Н.П., Медведева З.С. Диаграмма состояния системы индий-селен. *Журн. неорганической химии.* 1963. Т.8, № 1. С. 153.
59. Славнова Г.К., Лужная Н.П., Медведева З.С. Новые данные по диаграмме состояния системы индий-селен. *Журн. неорганической химии.* 1963. Т.8, № 5. С. 1199 – 1203.
60. Okamoto H. In–Se (Indium-Selenium). *J. Phase Equilib.* 1998. Vol. 19, № 4. P. 400.
61. Miyazawa H., Sugaike S. Phase transition of In<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>. *J. Phys. Soc. Japan.* 1957. Vol.12. P. 312.
62. Радауцан С.И. Исследование некоторых электрических свойств соединений In<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> и In<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>. *Изв. молд. фил. АН СССР.* 1960. Т. 69, №3. С. 49 – 55.

63. Popovic S., Tonejc A., Grzeta-Plencovic B. [et al.]. Revised and new crystal data for indium selenides. *J. Appl. Cryst.* 1979. Vol.12. P. 416 – 420.
64. De Blasi C., Manno D., Micocci G., Tepore A. Electron diffraction study of  $\text{In}_2\text{Se}_3$  melt grown crystals. *J. Crystal Growth.* 1989. Vol.96. P. 947 – 952.
65. Hahn H., Frank G. Zur kristallstruktur des  $\text{In}_2\text{Se}_3$ . *Naturwiss.* 1957. Vol.44. P. 533.
66. Славнова Г.К. О полиморфизме  $\text{In}_2\text{Se}_3$ . *Журн. неорганической химии.* 1963. Т.8, №10. С. 2217 – 2221.
67. Медведева З.С., Гулиев Т.Н. Селенид индия,  $\text{In}_2\text{Se}_3$ . *Неорганические материалы: Изв. АН СССР.* 1965. Т.1, №12. С. 2128 – 2133.
68. Osamura K., Murakami J., Tomile J. Crystal structures of  $\alpha$ - and  $\beta$ -Indium Selenide,  $\text{In}_2\text{Se}_3$ . *Japan J. Phys. Soc.* 1966. Vol. 21, №9. P. 1848.
69. Lee S.S., Seo K.W., Shim I.W. Preparation of  $\text{In}_2\text{Se}_3$  thin films by MOCVD with a new In–Se single source precursor. *Bull. Korean Chem. Soc.* 2006. Vol. 27, № 1. P. 147 – 149.
70. De Groot C.H., Moodera J.S. Growth and characterization of a novel  $\text{In}_2\text{Se}_3$  structure. *J. Appl. Phys.* 2001. Vol. 89, № 8. P. 4336 – 4340.
71. Chaiken A., Nauka K., Gibson G.A. [et al.]. Structural and electronic properties of amorphous and polycrystalline  $\text{In}_2\text{Se}_3$  films. *J. Appl. Phys.* 2003. Vol. 94, № 4. P. 2390 – 2397.
72. Kenawy M.A., Zayed H.A., El-Soud A.M.A. A.c. photoconductivity and optical properties of bulk polycrystalline and amorphous  $\text{In}_x\text{Se}_{1-x}$  thin films. *J. Mater. Sci-Mater. Electron.* 1990. Vol. 1. P. 115 – 117.
73. Lakshmikumar S.T., Rastogi A.C. Selenization of Cu and In thin films for the preparation of selenide photo-absorber layers in solar cells using Se vapour source. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.* 1994. Vol. 32, №7. P. 7 – 19.
74. Julien C., Hatzikraniotis E., Chevy A., Kambas K. Electrical behavior of lithium intercalated layered In–Se compounds. *Mater. Res. Bull.* 1985. Vol. 20. P. 287 – 292.

75. Ye J., Yoshida T., Nakamura Y., Nittono O. Optical activity in the vacancy ordered  $\text{III}_2\text{VI}_3$  compound semiconductor  $(\text{Ga}_{0.3}\text{In}_{0.7})_2\text{Se}_3$ . *Appl. Phys. Lett.* 1995. Vol. 67. P. 3066.
76. Ахмедова Н.А., Бахтияров И.Б., Максудова Т.Ф., Алиев О.М. Триангуляция тройной системы Yb–In–S. *Журн. неорган. химии.* 2005. Vol. 50. С. 838 – 842.
77. Rampersadh N.S., Venter A.M., Billing D.G. Rietveld refinement of  $\text{In}_2\text{S}_3$  using neutron and X-ray powder diffraction data. *Physica B (Amsterdam)*. 2004. Vol. 350. P. 383 – 385.
78. Кертман А.В., Носов И.И., Андреев О.В. Взаимодействие в системе CaS– $\text{In}_2\text{S}_3$ . *Журн. неорган. химии.* 2002. Vol. 47. С. 132 – 134.
79. Kundra K.D., Ali S.Z. X-Ray study of thermal expansion and phase transformation in  $\beta\text{-In}_2\text{S}_3$ . *Phys. Status Solidi A*. 1976. Vol. 36. P. 517 – 525.
80. Manolikas C. On the phase transformations of the  $\text{In}_2(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_3$  solid solutions. *Phys. Status Solidi A*. 1975. Vol. 31. P. 17 – 19.
81. Электронно-дифракционное изучение взаимодействия в тонких плёнках  $\text{In}_2\text{S}_3$ , полученных методом вакуумного осаждения / Шафирадзе Р.Б. и др. *Кристаллография.* 1973. Т. 18. С. 417 – 418.
82. Boorman R.S., Sutherland J.K. Subsolidus Phase Relations in the ZnS– $\text{In}_2\text{S}_3$  system : 600 to 1080 °C. *J. Mater. Sci.* 1969. Vol. 4. P. 658 – 671.
83. Steigmann G.A., Sutherland H.H., Goodyear J. The crystal structure of beta- $\text{In}_2\text{S}_3$ . *Acta Crystallogr.* 1965. Vol. 19. P. 967 – 971.
84. Adenis C., Olivier-Fourcade J., Jumas J. C., Philippot E. Etude structurale par spectroscopie Moessbauer et rayons X de spinelles lacunaires de type  $\text{In}_2\text{S}_3$ . *Rev. Chim. Miner.* 1987. Vol. 24. P. 10 – 21.
85. Hahn H., Klingler W. Ueber die Kristallstrukturen von  $\text{In}_2\text{S}_3$  und  $\text{In}_2\text{Te}_3$ . *Z. Anorg. Allg. Chem.* 1949. Vol. 260. P. 97 – 109.
86. Likforman A., Fourcroy P.H., Guittard M. [et al.]. Transitions de la forme de haute température  $\alpha$  de  $\text{In}_2\text{Se}_3$ , de part et d'autre de la température ambiante. *J. Solid State Chem.* – 1980. – V. 33. – P. 91 – 97.

87. Кристаллическая структура низкотемпературной формы  $\text{In}_2\text{Se}_3$ . / С.А. Семилетов. *Кристаллография*. 1961. Т. 6. С. 158 – 160.
88. Julien C., Hatzikraniotis E., Chevy A., Kambas K. Electrical behavior of lithium intercalated layered In–Se compounds. *Mater. Res. Bull.* 1985. Vol. 20. P. 287 – 292.
89. Popovic S., Celustka B., Bidjin D. X-Ray diffraction measurement of lattice parameters of  $\text{In}_2\text{Se}_3$ . *Phys. Status Solidi A*. 1971. Vol. 6. P. 301 – 304.
90. Likforman A., Carre D., Hillel R. Structure cristalline du seleniure d'indium  $\text{In}_2\text{Se}_3$ . *Acta Crystallogr. B*. 1978. Vol. 34. P. 1 – 5.
91. Pfitzner A., Lutz H.D. Redetermination of the crystal structure of gamma- $\text{In}_2\text{Se}_3$  by twin crystal X-ray method. *J. Solid State Chem.* 1996. Vol. 124. P. 305 – 308.
92. Likforman A., Guittard M. Diagramme de phases du système indium-sélénium. *CR Hebd. Sciences Acad. Sci. C*. 1974. Vol. 279. P. 33 – 35.
93. Li J.B., Record M.C., Tedenac J.C. A thermodynamic assessment of the In–Se system. *Z. Metallkd.* 2003. Vol. 94, № 4. P. 381 – 389.
94. F.Jr. Hulliger., Hull G.W. Superconductivity in rocksalt-type compounds. *Solid State Commun.* 1970. Vol. 8. P. 1379 – 1382.
95. Adolphe C. Contribution a l'etude d'un groupe de sulfures isostructuraux de terres rares et d'yttrium de type:  $\text{Y}_5\text{S}_7$  et  $\text{FeY}_4\text{S}_7$ . *Ann. Chim.* 1965. T. 10. P. 271 – 297.
96. Schleid Th. Crystal structurei of  $\text{D-Y}_2\text{S}_3$  and  $\text{Y}_2\text{OS}_2$ . *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.* 1992. Vol. 29. P. 1015 – 1028.
97. Range K.J., Leeb R. Hochdruckmodifikationen der Lanthaniden (III) sulfide  $\text{Ln}_2\text{S}_3$  ( $\text{Ln} = \text{Lu-Ho, Y}$ ) mit  $\text{U}_2\text{S}_3$ -Struktur. *Z. Naturforsch.* 1975. Bd. 30. S. 889 – 895.
98. Flahaut J., Guittard M., Patrie M. N0302. Les polysulfures des éléments des terres rares. *Bull. Soc. Chim. Fr.* 1959. P. 1917 – 1920.
99. Webb A.W., Hall H.N. High-Pressure Synthesis of Rare Earth Polysulfides. *Inorg. Chem.* 1970. Vol. 9. P. 1084 – 1090.



100. Лякишев Н.П. Диграммы состояния двойных металлических систем: справочник: в 3 т. Москва: Машиностроение, 2000. 448 с.
101. Sleight F.W., Prewitt C.T. Crystal chemistry of the rare earth sesquisulfides. *Inorg. Chem.* 1968. Vol.7, №11. P. 2282 – 2286.
102. Webb A.W., Hall H.T. High-pressure synthesis of rare earth polysulfides. *Inorgan. Chem.* 1970. Vol. 9, № 5. P. 1084 – 1090.
103. Sleight A.W., Prewitt C.T. Crystal chemistry of the rare earth sesquisulfides. *Inorg. Chem.* 1968. Vol.7, № 11. P. 2282 – 2288.
104. Adolphe C., Guittard M., Laruelle P.A series of isostructural rare-earth sulphides:  $L_5S_7$  and  $ML_4S_7$ . *Compt. Rend.* 1964. Vol. 258. P. 4773 – 4775.
105. Popov V.V., Kasymova V.V., Popov A.G., Buttaev B. M., Golubkov A. V. Thermal conductivity of the  $Sm_xTm_{1-x}S$  system. *Smirnov Soviet Physics - Solid State* (New York). 1993. Vol. 35, №11. P. 1441 – 1443.
106. Range K.-J., Gietl A., Andratschke M. Crystal structure of dithulium trisulfide,  $Tm_2S_3$  – III. *Zeitschrift fuer Kristallographie*. 1997. Vol.212, №2. P.138.  
<https://doi.org/10.1524/zkri.1997.212.2.138>
107. Schleid T., Lissner F. Single crystals of  $F - Tm_2S_3$  and  $T - Yb_2S_3$ . *J. of Alloys Compd.* 1992. Vol. 189. P. 69 – 74.
108. Zhang Y., Franzen H.F. A single crystal structure determination of  $Tm_{15}S_{22}$  – a new thulium sulfide. *J. of the Less-Common Metals*. 1991. Vol. 168. P. 377 – 382.
109. Range K.J., Leeb R. High pressure modifications of the rare earth sulfides  $Ln_2S_3$  ( $Ln = Lu-Ho, Y$ ) with  $U_2S_3$ -structure. *Z. Naturforsch. B.* 1975. Vol. 30. P. 889 – 895.
110. Eatough N.L., Webb A.W., Hall H.T. High pressure  $Th_3P_4$ -type polymorphs of rare earth sesquichalcogenides. *Inorg. Chem.* 1968. Vol. 8. P. 2069 – 2072.
111. Franzen H.F. La–S (Lanthanum-Sulfur) / H. F. Franzen // Binary Alloy Phase Diagrams. Eds. T.B. Massalski, H. Okamoto. Materials Park, Ohio: ASM International. 1990. Vol. 3. P. 2418 – 2421.

112. Миронов К.Е., И.Г. Васильева, А.А. Камарзин [и др.] Фазовая диаграмма системы La–S. *Изв. АН СССР. Неорган. Материалы*. 1978. Т. 14, № 4. С. 641 – 644.
113. Schleid Th., Lissner F. A-Pr<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, D-Ho<sub>2</sub>S<sub>3</sub> und E-Yb<sub>2</sub>S<sub>3</sub>: Synthese und Einkristallstrukturuntersuchungen. *Z. Naturforsch.* 1996. Vol. 51. P. 733 – 738.
114. Demoncey P., Khodadad P. Combinaisons des composés d'uranium UX et U<sub>3</sub>X<sub>4</sub> (X = S, Se, Te) avec les sulfures, sélénures et tellurures de lanthanides, d'yttrium et de scandium. *Ann. Chim.* 1970. T. 5. P. 341 – 356.
115. Lauxmann P., Strobel S., Schleid Th. Einkristalle von CuPrS<sub>2</sub> im A- und Pr<sub>2</sub>S<sub>3</sub> im C-Typ bei Versuchen zur Synthese ternärer Kupfer (I) – Praseodym (III) – Sulfide. *Z. Anorg. Allg. Chem.* 2002. Vol. 628. P. 2403 – 2408
116. Tamazyan R., Arnold H., Molchanov V.N., Kuz'micheva G.M. (et al.) Contribution to the crystal chemistry of rare-earth chalcogenides. II. The crystal structure and twinning of rare-earth disulfide PrS<sub>2</sub>. *Z. Kristallogr.* 2000. Vol. 215. P. 272 – 277.
117. White J.G., Yocom P.N., Lerner S. Structure determination and crystal preparation of monoclinic rare earth sesquisulfides. *Inorg. Chem.* 1967. Vol. 6. P. 1872 – 1875.
118. Cenxual K., Gelato L.M., Penzo M., Parthe E. I. Inorganic structure types with revised space groups. *Acta Cryst.* 1991. Vol. 47. P. 433 – 439 .
119. Kuz'micheva G.M., Eliseev A.A. Crystal structure of epsilon-(Yb<sub>2</sub>S<sub>3</sub>). *Zhur. Neorg Khim.* 1977. Vol. 22, № 4. P. 897 – 900.
120. Брауэр Г., Вайгель Ф., Кюнль Х. и др. Руководство по неорганическому синтезу. Москва: Мир, 1985. 447 с.
121. Yude Y., Boysen H., Schulz H. Neutron powder investigation of CuI. *Zeitschrift fuer Kristallographie*. 1990. №191. С.79 – 91.
122. Buehrer W., Haelg W. Crystal structure of high temperature cuprous iodide and cuprous bromide. *Electrochimica Acta*. 1977. № 22. С.701 – 704.
123. Sakuma T. Crystal structure of beta-(CuI). *J. of the Physic. Soc. of Japan*. 1988. № 52 (2). С. 565 – 569.

124. Yashima M., Xu Q., Yoshiasa A., Wada S. Crystal structure, electron density and diffusion path of the fast- ion conductor copper iodide CuI. *Journal of Materials Chemistry*. 2006. № 16. C. 4393 – 4396.
125. Hull S., Keen D.A. Pressure-induced phase transitions in AgCl, AgBr, and AgI. *Physical Review, Serie 3. B – Condensed Matter*. 1978. Vol. 59. P. 750 – 761.
126. Benmessabih T., Amrani B., El haj Hassan F., Hamdache F., Zoaeter M. Computational study of AgCl and AgBr semiconductors. *Physica B: Condensed Matter*. 1988. Vol. 392. P. 309 – 317.
127. Johnson Q., Schock R.N. The 4h polytype of silver iodide. *Acta Crystallographica B*. 1975. Vol. 31. P. 1482 – 1483.
128. Purwanto A., Kartini E., Sakuma T., Collins M.F., Kamiyama T. X-ray diffraction on (AgI)<sub>0.7</sub> – (NaPO<sub>3</sub>)<sub>0.3</sub> and (AgI)<sub>0.8</sub> – (NaPO<sub>3</sub>)<sub>0.2</sub> composites. *Materials Research Bulletin*. 2005. Vol. 40. P. 47 – 54.
129. Amrani B., Ahmed R., El haj Hassan F., Reshak A.H. Structural, electronic and optical properties of AgI under pressure. *Physics Letters A*. 2008. Vol. 372. P. 2502 – 2508.
130. Kapecki J., Roders J., Howe-Grant M. Silver halide crystals. New York: Encyclopedia of Chemical Technology, fourth ed., Wiley, 1993. Vol. 6. P. 350.
131. Ebbsjo I., Vashishta P., Dejus R. Silver halides. *J. Phys.* 1987. Vol. C 20. P. 441.
132. Binsma J.J.M., Giling L.J., Bloem J. Phase relations in the system Cu<sub>2</sub>S-In<sub>2</sub>S<sub>3</sub>. *J. Cryst. Growth*. 1980. Vol. 50. P. 429 – 436.
133. Kitamura S., Endo S., Irie T.J.I. Semiconducting properties of CuIn<sub>5</sub>S<sub>8</sub> single crystals Electrical properties. *Phys. Chem. Solids*. 1985. Vol. 46.P. 881 – 885.
134. Gastaldi L., Scaramuzza L. Single-crystal structure analysis of the spinel copper pentaindium octasulphide. *Acta Crystalogr. B* 36. 1980. P. 2751 – 2753.
135. Zmiy O.F., Mishchenko I.A., Olekseyuk I.D. Phase equilibria in the quasi-ternary system Cu<sub>2</sub>Se–CdSe–In<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>. *Journal of Alloys and Compounds*. 2003. P. 1 – 9.

136. Tembhurkar Y.D., Hirde J.P. Band gap and structural parameter variation of  $\text{CuInSe}_{2(1-x)}\text{S}_{2x}$  solid-solution in the form of thin films. *Bull. Mater. Sci.* 1992. Vol. 15, № 2. P. 143 – 148.
137. Abrahams S.C., Bernstein J.L. Piezoelectric Nonlinear Optic  $\text{CuGaSe}_2$  and  $\text{CdGeAs}_2$ : Crystal Structure, Chalcopyrite Microhardness and Sublattice Distortion. *J. Chem. Phys.* 1974. Vol. 61. P. 1140 – 1146.
138. Robbins M., Miksovsky M.A. New chalcogenides of the type  $\text{M}^{+}_{0,5}\text{In}_{0,5}\text{M}^{3+}_2\text{X}_4$ . *Mat. Res. Bull.* 1971. Vol. 6. P. 359 – 364.
139. Hahn H., Frank G., Klingler W., Meyer A.D., Stoerger G. Ueber einige ternäre Chalkogenide mit Chalkopyritstruktur. *Zeitschrift fuer Anorganische und Allgemeine Chemie.* 1953. Vol. 271. P. 153 – 170.
140. Merino J.M., Mahanty S., Leon M., Diaz R., Rueda F., Martin de Vidales J. L. Structural characterization of  $\text{CuIn}_2\text{Se}_{3,5}$ ,  $\text{CuIn}_3\text{Se}_5$  and  $\text{CuIn}_5\text{Se}_8$  compounds. *Thin Solid Films.* 2000. Vol. 361. P. 70 – 73.
141. Hanada T., Yamana A., Nakamura Y., Nittono O., Wada T. Crystal structure of  $\text{CuIn}_3\text{Se}_5$  semiconductor studied using electron and X-ray diffractions. *Japanese Journal of Applied Physics, Part 2.* 1997. Vol. 36. P. 1494 – 1497.
142. Merino J.M., Di Michiel M., Leon M. Structural analysis of  $\text{CuInSe}_2$  and  $\text{CuIn}_3\text{Se}_5$  at different temperatures with synchrotron radiation. *Journal of Physics and Chemistry of Solids.* 2003. Vol. 64. P. 1649 – 1652.
143. Gulay L.D., Ivashchenko I.A., Zmiy O.F., Olekseyuk I.D. Crystal structure of the  $\text{CuIn}_7\text{Se}_{11}$  compound. *Journal of Alloys Compd.* 2004. Vol. 384. P. 121 – 124.
144. Погодін А.І., Кохан О.П. Трангуляція квазіпотрійної системи  $\text{CuI-Cu}_2\text{S-P}_2\text{S}_5$ . *Наук. Вісн. Ужгород. Ун-ту. Сер. Хімія.* 2011, Вип. 26. С. 23 – 25.
145. Погодін А.І., Кохан О.П., Барчій І.Є. Фізико-хімічна взаємодія у квазіпотрійній системі  $\text{Cu}_2\text{S-CuI-Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$ . *Український хімічний журнал.* 2012. Вип. 12, №78. С. 102 – 106.
146. Погодін А.І., Малаховська Т.О., Кохан О.П., Філеп М.Й. Фізико-хімічна взаємодія в системах  $\text{CuBr(I)-Cu}_2\text{Se}$ . *Наук. вісник Ужгород. ун-ту . Сер. Хімія.* 2017, Вип. 2, № 38. С. 8 – 10.

147. Range K.-J., Huebner H.J., Teil B. Hochdrucksynthese quaternärer Chalkogenidhalogenide  $AB_2X_3Y$  (A-Cu, Ag; B-In; X-S, Se, Te; Y-Cl, Br, I). *Anorg. Chem.* 1983. No 38. P. 155 – 160.
148. Range K.-J., Handrick K. New  $13_206_37$  Compounds. *Z. Naturforsch.* 1988. Vol. 43. P. 240 – 242.
149. Moroz M.V., Demchenko P.Yu., Prokhorenko S.V., Moroz V.M. Physical properties of glasses in the  $Ag_2GeS_3 - AgBr$  system. *J. Phys. Solid State.* 2013. Vol. 55. P. 1613 – 1618.
150. Moroz M.V., Prokhorenko M.V., Prokhorenko S.V., Yatskov M.V., Reshetnyak O.V. Thermodynamic Properties of  $AgIn_2Te_3I$  and  $AgIn_2Te_3Br$ , Determined by EMF Method. *Rus. J. Phys. Chem.* 2018. Vol. 92, No 1. P.19 – 23.
151. Ivashchenko I.A., Danylyuk I.V., Olekseyuk I.D., Pankevych V.Z., Halyan V.V. Phase equilibria in the quasiternary system  $Ag_2S - Ga_2S_3 - In_2S_3$  and optical properties of  $(Ga_{55}In_{45})_2S_{300}$ ,  $(Ga_{54.59}In_{44.66}Er_{0.75})_2S_{300}$  single crystals. *J. Solid State Chem.* 2015. Vol. 227. P. 255 – 264.
152. Flahaut J., Guittard M., Loireau-Lozac'h A.M. Rare earth sulphide and oxysulphide glasses. *Glass Technology.* 1983. Vol. 24. P. 149 – 156.
153. Loireau-Lozac'h A. M., M. Guittard, J. Flahaut Systèmes  $L_2S_3-Ga_2S_3$  (L = La, Ce, Dy, Er et Y) Diagrammes de phases. *Mater. Res. Bull.* 1977. Vol. 12. P. 881 – 886.
154. Julien-Pouzol M., Jaulmes S., Dagron C. Structure du trisulfure de lanthane et de gallium. *Acta Crystallogr. B.* 1982. Vol. 38. P. 1566 – 1568.
155. Sallavuard G., Paris R.A. Sur une synthèse nouvelle de quelques familles de sulfures mixtes a base de lanthanides. *CR Hebd. Seances Acad. Sci. C.* 1971. Vol. 273. P. 428 – 1430.
156. Veliev C.A.  $Ho_2S_3 - Ga_2S_3$  phase diagram. *Inorg. Materials.* 2010. Vol. 46, № 5. P. 452 – 455.
157. Jaulmes S., Laruelle P. Structure cristalline du sulfure d'erbium-gallium,  $Er_3GaS_6$ . *Acta Crystallogr. B.* 1973. Vol. 29. P. 352 – 354.

158. Guseinov G.G., Mamedov F.Kh., Amiraslanov I.R., Mamedov Kh.S. The crystal structure of  $\text{YbGa}_2\text{S}_4$ . *Guseinov G. GKristallografiya*. 1983. N 28. P. 866 – 869.
159. Abdullayev M.Yu. Synthesis and Investigation of  $\text{YbGaS}_3$ . *RUSSIAN, per, Izv ANSSSR, Neorgan Mat.* 1968. Vol 4, No 10. P. 1813 – 1814.
160. Aliev O.M. Preparation and structure of  $\text{R}_3\text{InX}_6$  and  $\text{RIn}_3\text{S}_6$  ( $\text{X} = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$ ;  $\text{R}$  – rareearth element) chalcogenides. *Inorg. Mater. USSR*. 1980. Vol.16. P. 1027 – 1031.
161. Guseinov G.G., Mamedov F.H., Mamedov H.S. The crystal structure of  $\text{La}_4\text{In}_5\text{S}_{13}$ . Доклады АН Азербайджанской ССР. 1979. Vol. 35. P.50 – 53.
162. Carre D., Guittard M., Adolphe C. Structure Cristalline du Sulfure de Lanthane et d'Indium  $\text{La}_3\text{InS}_6$ . *Acta Cryst.* 1978. Vol.34. P. 3499 – 3501.
163. Gulay L.D., Daszkiewicz M., Huch M.R. Crystal structures of the  $\text{Ln}_{(4-x)}\text{In}_{(5-y)}\text{S}_{13}$  ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}$  and  $\text{Nd}$ ;  $x = 0,08-0,12$ ,  $y = 0,21-0,24$ ),  $\text{La}_3\text{In}_{1,67}\text{S}_7$ ,  $\text{Gd}_3\text{InS}_6$  and  $\text{La}_4\text{Ag}_2\text{In}_4\text{S}_{13}$  compounds. *J. of Solid State Chem.* 2008. Vol. 181, No. 10. P. 2626 – 2632.
164. Pearson's Handbook of Crystallographic Data for Intermetallic Phases. Ed. by P. Villars – ASM International. Materials Park / OH 44073. 1997. Vol. 1 – 2.
165. Hartenbach I., Lebherz T., Schleid Th. Synthesis and Crystal Structure of  $\text{In}_{4,64}\text{Ho}_{3,36}\text{S}_{12}$ . *Z. Kristallogr. Suppl.* 2016. Vol. 36. P. 67.
166. Lozac'h A.M., Barnier S., Guittard M. [et. al. ]. Proprietes optiques de verres de chalcogeniures des elements des terres rares. *In.: Infrarouge chim. Solids*. 1974. 132 p.
167. Barnier S., Guittard M. Systeme  $\text{EuS-Ga}_2\text{S}_3$ . Compose  $\text{EuGa}_2\text{S}_4$  et produits vitreux. *CR Hebd. Seances Acad. Sci. C*. 1976. Vol. 282, № 10. P. 461 – 463.
168. Cervelle B.D., Jaulmes S., Laruelle P., Loireau-Lozac'h A. M. Variation avec la composition des indices de refraction des verres de sulfures de lantana et de gallium et indices de quelques verres apparentes. *Mat. Res. Bull.* 1980. Vol. 15, № 2. P. 159 – 164.

169. Виноградова Г.З. Стеклообразование и фазовые равновесия в халькогенидных системах. Москва: Наука, 1984. 172 с.
170. Галян В.В., Кевшин А.Г., Іващенко І.А., Олексеюк І.Д., Данилюк І.В., Шаварова Г.П. Оптичне поглинання халькогенідних стекол  $\text{Ga}_2\text{S}_3 - \text{La}_2\text{S}_3$ , легованих ербієм. *Фізика і хімія твердого тіла*. 2017. № 3(18). С. 342 – 346.  
<https://doi.org/10.15330/pcss.18.3.342-346>
171. Тищенко П.В. / Фазові рівноваги квазіпотрійних систем на основі сполук  $\text{A}^{\text{I}}_2\text{X}$ ,  $\text{B}^{\text{III}}_2\text{X}_3$ ,  $\text{R}_2\text{X}_3$ ,  $\text{A}^{\text{I}}\text{Y}$  ( $\text{A}^{\text{I}} - \text{Cu, Ag}$ ;  $\text{B}^{\text{III}} - \text{Ga, In}$ ;  $\text{R} - \text{La, Er}$ ;  $\text{X} - \text{S, Se}$ ;  $\text{Y} - \text{Cl, I}$ ) та властивості проміжних фаз і стекол: дис... кандидата хім. наук: 02.00.01 / Український ДВНЗ. Ужгород, 2019. 154с.
172. Олексеюк І.Д., Іващенко І.А., Данилюк І.В., Галян В.В., Кевшин А.Г., Тищенко П.В. Склоутворення в квазіпотрійній системі  $\text{La}_2\text{S}_3 - \text{Er}_2\text{S}_3 - \text{Ga}_2\text{S}_3$  та властивості стекол. *Наук. вісник Ужгород. ун-ту (Сер. Хімія)*. 2017. № 2 (38). С. 18 – 21.
173. Kityk I.V., Halyan V.V., Yukhymchuk V.O., Strelchuk V.V., Ivashchenko I.A., Zhydachevskyu Ya., Suchocki A., Olekseyuk I.D., Kevshyn A.H., Piasecki M. NIR and visible luminescence features of erbium doped  $\text{Ga}_2\text{S}_3 - \text{La}_2\text{S}_3$  glasses. *J. Non-Cryst. Sol.* 2018. Vol. 498. P. 380 – 385.  
<https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2018.03.024>
174. Ren J., Yan Q., Wagner T., Zima V., Frumar M., Frumarova B., Chen G. Conductivity study on  $\text{GeS}_2\text{-Ga}_2\text{S}_3\text{-AgI-Ag}$  chalcogenide glasses. *J. Appl. Phys.* 2013. Vol. 114. P. 023701.
175. Popescu M.A. Non-crystalline chalcogenides. New York: Kluwer Academic Publishers, 2002. 384 p.
176. Тищенко П.В., Козак В.С., Олексеюк І.Д., Іващенко І.А., Галян В.В. Ізотермічні перерізи при 770 К та склоутворення у системах  $\text{AgCl(I)} - \text{Ga}_2\text{S}_3 - \text{La}_2\text{S}_3$ . *Наук. вісник Ужгород. ун-ту (Сер. Хімія)*. 2018. № 1 (39). С. 34 – 39.
177. Тищенко П.В., Іващенко І.А., Гулай Л.Д., Олексеюк І.Д. Кристалічна структура сполуки  $\text{AgGa}_2\text{S}_3\text{Cl}$ . *III Міжнародна наукова конференція*

«Актуальні проблеми фундаментальних наук» 1-5 червня. Луцьк, 2019. С. 122 – 124.

178. Тищенко П.В., Козак В.С., Олексеюк І.Д., Іващенко І.А. Фазові рівноваги та склоутворення у квазіпотрійних системах  $\text{AgCl(I)} - \text{La}_2\text{S}_3 - \text{Ga}_2\text{S}_3$  при 770 К. IX Міжнародна наукова конференція «Релаксаційно, нелінійно, акустооптичні процеси і матеріали» 1-5 червня. Луцьк, 2018. С. 101 – 102.

179. 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.

180. Олексеюк І.Д., Парасюк О.В. Одержання і дослідження неорганічних напівпровідників: лабораторний практикум. Луцьк: Ред.-вид. відд. «Вежа» Волин. держ. ун-ту ім. Лесі Українки, 2002. – 280 с.

181. Дифрактометр рентгеновський ДРОН-4-13. Руководство по эксплуатации. – С.-Пб. : НПП Буревестник, 1998. 100 с.

182. Руководство по обработке результатов PDWin. – С.-Пб. : НПП Буревестник. 1998. 90 с.

183. Kraus W., Nolze G. POWDER CELL – a program for the representation and manipulation of crystal structures and calculation of the resulting X-ray powder patterns. *J. Appl. Cryst.* 1996. P. 301 – 303.

184. Akselrud L., Grin Y. WinCSD: Software package for crystallographic calculations (Version 4). *J. Appl. Cryst.* 2014. № 47. P. 803 – 805.

185. Wiles D.B., Sakthivel A., Young R.A. Program DBW 3.2S for Rietveld Analysis of X-ray and Neutron Powder Diffraction Patterns. Atlanta: Georgia Inst. Technol., 1988. 11 p.

186. Naether Ch. Practical aspects of X-ray single crystal structure determination. Kiel: Institute of Inorganic Chemistry, Christian- Albrechts-University, 2002. 90 p.

187. Sheldrick G. M. Program for the solution of crystal structures. University of Göttingen, Germany, 1985. 15 p.



188. Sheldrick G. M. A short history of SHELXL. *Acta Cryst. A* 64. 2008. P.112 – 122.
189. Козак В.С., Іващенко І.А., Олексеюк І.Д. Фазові рівноваги в квазіпотрійній системі  $\text{Cu}_2\text{S} - \text{In}_2\text{S}_3 - \text{CuI}$ . *Наук. вісник Одеського ун-ту (Сер. Хімія)*. 2020. № 1 (73). С. 43 – 53. [http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2020.1\(73\).198313](http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2020.1(73).198313)
190. Козак В.С., Тищенко П.В., Іващенко І.А., Олексеюк І.Д. Ізотермічний переріз квазіпотрійної системи  $\text{Cu}_2\text{S} - \text{In}_2\text{S}_3 - \text{CuI}$  при температурі 770 К. *V Всеукраїнська науково-практична конференція молодих вчених та студентів «Фізика і хімія твердого тіла: стан, досягнення і перспективи»*: тези доповідей. 25-26 жовтня. Луцьк, 2018. С. 27 – 29.
191. Олексеюк І.Д., Козак В.С., Іващенко І.А., Панкевич В.З. Фазові рівноваги в квазіпотрійній системі  $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{In}_2\text{Se}_3 - \text{CuI}$ . *Наук. вісник Ужгород. ун-ту (Сер. Хімія)*. 2019. № 2 (42). С. 26 – 34.
192. Козак В.С., Іващенко І.А., Олексеюк І.Д. Діаграма стану системи  $\text{In}_2\text{Se}_3 - \text{CuI}$ . *III Всеукраїнська наукова конференція «Актуальні задачі хімії: дослідження та перспективи»*: матеріали конференції. 17 квітня. Житомир, 2019. С. 200 – 201.
193. Козак В.С., Олексеюк І.Д., Іващенко І.А. Діаграма стану системи  $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{CuI}$ . *XVII наукова конференція «Львівські хімічні читання – 2019»*: тези доповідей. 2-5 червня. Львів, 2019. 315.
194. Козак В.С., Остапюк О.О., Шаблій В.В., Іващенко І.А., Олексеюк І.Д. Діаграма стану системи  $\text{CuInSe}_2 - \text{CuIn}_2\text{Se}_3$ . *XIII Міжнародна науково – практична конференція студентів та аспірантів «Молода наука Волині: пріоритети та перспективи досліджень»*: матеріали конференції. 14-15 травня. Луцьк, 2019. С. 900 – 902.
195. Козак В.С., Пацюкевич І.В., Пліс І.В., Іващенко І.А., Олексеюк І.Д. Ізотермічний переріз квазіпотрійної системи  $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{In}_2\text{Se}_3 - \text{CuI}$  за температури 770 К. *XII Міжнародна науково – практична конференція студентів та аспірантів «Молода наука Волині: пріоритети та*

*перспективи досліджень»: матеріали конференції. 15-16 травня. Луцьк, 2018. С. 1040 – 1043.*

196. Козак В.С., Іващенко І.А., Олексеюк І.Д. Проекція поверхні ліквідусу квазіпотрійної системи  $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{In}_2\text{Se}_3 - \text{CuI}$ . *III Міжнародна наукова конференція «Актуальні проблеми фундаментальних наук»: тези доповідей. 1-5 червня. Луцьк, 2019. С. 60 – 61.*

197. Іващенко І.А., Тищенко П.В., Галян В.В., Кевшин А.Г., Козак В.С., Олексеюк І.Д. Фазові рівноваги в системах  $\text{La}_2\text{S}_3 - \text{Ga}_2\text{S}_3 - \text{In}_2\text{S}_3$ ,  $\text{Y}(\text{Ho}, \text{Pr})_3\text{Ga}_{1,67}\text{S}_7 - \text{La}_3\text{Ga}_{1,67}\text{S}_7$ ,  $\text{La}_3\text{In}_{1,67}\text{S}_7 - \text{La}_3\text{Ga}_{1,67}\text{S}_7$ ,  $\text{Pr}_3\text{In}_{1,67}\text{S}_7 - \text{La}_3\text{In}_{1,67}\text{S}_7$  при 770 К та фізичні властивості монокристалів  $(\text{Ga}_{70}\text{La}_{30})_2\text{S}_{300}$ ,  $(\text{Ga}_{69,75}\text{La}_{29,75}\text{Er}_{0,5})_2\text{S}_{300}$ . *Наук. вісник Ужгород. ун-ту (Сер. Хімія). 2017. № 2 Вип. 38. С. 53 – 57.*

198. Patrie M., Guittard M.  $\text{R}_6\text{Al}_{10/3}\text{S}_{14}$  (R=La to Ho and Y),  $\text{R}_6\text{Al}_{10/3}\text{Se}_{14}$  (R=La to Ho);  $\text{R}_6\text{Ga}_{10/3}\text{S}_{14}$  (R=La to Tb),  $\text{R}_6\text{Ga}_{10/3}\text{Se}_{14}$  (R=La to Gd) and the single indium derivative  $\text{La}_6\text{In}_{10/3}\text{Se}_{14}$ . *C.R. Acad. Sci. Paris. 1969. C(2611). P.1136.*

199. N. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, Walter de Gruyter, Berlin. 1995. P. 1838 – 1841.

200. Ivashchenko I.A., Kozak V.S., Olekseyuk I.D., Daszkiewicz M., Halyan V.V., Tyshchenko P.V., Shemet V.Ya., Gulay L.D. The phase equilibria in the  $\text{Er}_2\text{S}_3 - \text{In}_2\text{S}_3 - \text{Ga}_2\text{S}_3$  quasi-ternary system at 770 K and the properties of the intermediate compounds. *J. Solid State Chem. 2020. № 228. P. 121339 (1 – 7).*  
<https://doi.org/10.1016/j.jssc.2020.121339>

201. Gulay L.D., Daszkiewicz M., Tishchenko P.V., Kozak V.S., Ivashchenko I.A., Olekseyuk I.D. Crystal structure of  $\text{Y}_4\text{Ga}_4\text{In}_2\text{S}_{15}$ . *The 60<sup>th</sup> Koneversatorium Krystalograficzne Polish Krystallographic Meeting. 27-29 June. Wroclaw (Poland), 2018. P. 305 (A88).*

202. Тищенко П.В., Козак В.С., Іващенко І.А., Дашкевич М., Гулай Л.Д., Олексеюк І.Д. Кристалічна структура сполуки  $\text{Er}_4\text{Ga}_4\text{In}_2\text{S}_{15}$ . *IX Міжнародна наукова конференція «Релаксаційно, нелінійно, акустооптичні процеси і матеріали»: тези доповідей. 1-5 червня. Луцьк, 2018. С. 99 – 101.*

203. Козак В.С., Іващенко І.А., Олексеюк І.Д., Гулай Л.Д. Ізотермічний переріз квазіпотрійної системи  $\text{Ga}_2\text{S}_3 - \text{La}_2\text{S}_3 - \text{CuI}$  при 770 К. VI всеукраїнська науково-практична конференція молодих вчених та студентів «Фізика і хімія твердого тіла. Стан, досягнення і перспективи»: тези доповідей. 16-17 жовтня. Луцьк, 2020. С. 15 – 16.
204. Козак В.С., Тищенко П.В., Олексеюк І.Д., Іващенко І.А., Гулай Л.Д. Кристалічна структура сполук  $\text{CuGa}_2\text{S}(\text{Se})_3\text{I}$ . *Наук. вісник Одеського ун-ту (Сер. Хімія)*. 2019. № 4. Вип. 72. С. 63 – 69. [http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2019.4\(72\).185534](http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2019.4(72).185534)
205. Kozak V.S., Gulay L.D., Tishchenko P.V., Ivashchenko I.A., Olekseyuk I.D. Crystal structure of  $\text{AgGa}_2\text{Se}_3\text{Cl}$ . *XIV International Conference on Crystal Chemistry of Intermetallic Compounds*. 22-26 September. Lviv, 2019. P. 110.
206. Козак В.С., Олексеюк І.Д., Іващенко І.А. Склоутворення у системі  $\text{CuI} - \text{La}_{1,8}\text{Pr}_{0,2}\text{S}_3 - \text{Ga}_2\text{S}_3$ . III Міжнародна науково-практична конференція молодих учених, студентів та аспірантів «Актуальні проблеми розвитку природничих та гуманітарних наук»: тези доповідей. 5 грудня. Луцьк, 2019. С. 148 – 150.
207. Олексеюк І.Д., Парасюк О.В., Іващенко І.А. Хімія твердого тіла. Під ред. Олексеюка І. Д. Луцьк: вид-во СНУ імені Лесі Українки. 2015. 323 с.
208. Козак В.С., Іващенко І.А., Гулай Л.Д., Олексеюк І.Д. Кристалічна структура сполуки  $\text{AgGa}_2\text{Te}_3\text{Cl}$ . X Міжнародна наукова конференція «Релаксаційні, нелінійні й акустооптичні процеси і матеріали» (РНАОПМ-2020)»: тези доповідей. 25-29 червня. Луцьк, 2020. С. 72 – 74.
209. Rudyk B.W., Stoyko S.S., Oliynyk A.O., Mar A. Rare-earth transition-metal gallium chalcogenides  $\text{RE}_3\text{MGaCh}_7$  ( $\text{M}=\text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$ ;  $\text{Ch}=\text{S}, \text{Se}$ ). *J. Solid State Chem.* 2014. Vol. 210 (1). P. 79 – 88. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2013.11.003>
210. Guo S.P., Guo G.C., Wang M.S., Zou J.P., Wang G.J., Long X.F., Huang J.S. A series of new infrared NLO semiconductors,  $\text{ZnY}_6\text{Si}_2\text{S}_{14}$ ,  $\text{Al}_x\text{Dy}_3(\text{Si}_y\text{Al}_{1-y})\text{S}_7$  and  $\text{Al}_{0.33}\text{Sm}_3\text{SiS}_7$ . *Inorg Chem.* 2009. Vol. 48 (15). P. 7059 – 7065.

211. Данилюк І.В. Фазові рівноваги та властивості проміжних фаз квазіпотрійних систем на основі  $\text{Ag}_2\text{X}$ ,  $\text{B}^{\text{III}}_2\text{X}_3$ ,  $\text{R}_2\text{X}_3$  ( $\text{B}^{\text{III}}$  – Ga, In; R – Y, La, Pr, Tb, Ho, Er; X – S, Se): дис... канд. хім. наук : 02.00.01. Український ДВНЗ Ужгород, 2016. 180 с.
212. H. Hahn, G. Frank, W. Klingler, A.D. Strorger, G. Strorger Ueber ternäre chalcogenide des Aluminiums, Galliums und Indiums mit Zink, Cadmium und Quecksilber. *Z. Anorg. Chem.* 1955. Vol 279. P. 241 – 270.
213. Hahn H., Frank G., Klingler W. Zur Struktur des  $\beta\text{-Cu}_2\text{HgJ}_4$  und des  $\beta\text{-Ag}_2\text{HgJ}_4$ . *Z. Anorg. Chem.* 1955. Vol 279. P. 271 – 280
214. E. Parte Elements of Inorganic Structural Chemistry. Second edition, K.S.P., 1996, 168 p.
215. Pamplin B. The adamantane family of compounds. *Prog. Crystal Growth Charact.*, 3, 1981, p. 179 – 192.

## ДОДАТОК А

## Список публікацій за темою дисертації

**Наукові праці, в яких опубліковані основні наукові результати дисертації:**

1. Іващенко І.А., Тищенко П.В., Галян В.В., Кевшин А.Г., **Козак В.С.**, Олексюк І.Д. Фазові рівноваги в системах  $\text{La}_2\text{S}_3 - \text{Ga}_2\text{S}_3 - \text{In}_2\text{S}_3$ ,  $\text{Y}(\text{Ho}, \text{Pr})_3\text{Ga}_{1,67}\text{S}_7 - \text{La}_3\text{Ga}_{1,67}\text{S}_7$ ,  $\text{La}_3\text{In}_{1,67}\text{S}_7 - \text{La}_3\text{Ga}_{1,67}\text{S}_7$ ,  $\text{Pr}_3\text{In}_{1,67}\text{S}_7 - \text{La}_3\text{In}_{1,67}\text{S}_7$  при 770 К та фізичні властивості монокристалів  $(\text{Ga}_{70}\text{La}_{30})_2\text{S}_{300}$ ,  $(\text{Ga}_{69,75}\text{La}_{29,75}\text{Er}_{0,5})_2\text{S}_{300}$ . *Наук. Вісник Ужгород. ун-ту (Сер. Хімія)*. 2017. № 2 Вип. 38. С. 53 – 57. *Особистий внесок здобувача: аналіз літературних даних, синтез зразків, рентгенофазовий аналіз, побудова ізотермічного перерізу та підготовка статті до друку.*
2. **Козак В.С.**, Тищенко П.В., Олексюк І.Д., Іващенко І.А., Гулай Л.Д. Кристалічна структура сполук  $\text{CuGa}_2\text{S}(\text{Se})_3\text{I}$ . *Наук. Вісник Одеського ун-ту (Сер. Хімія)*. 2019. № 4. Вип. 72. С. 63 – 69. [http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2019.4\(72\).185534](http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2019.4(72).185534) *Особистий внесок здобувача: аналіз літературних даних, синтез зразків, рентгенофазовий аналіз, підготовка статті до друку.*
3. Олексюк І.Д., **Козак В.С.**, Іващенко І.А., Панкевич В.З. Фазові рівноваги в квазіпотрійній системі  $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{In}_2\text{Se}_3 - \text{CuI}$ . *Наук. Вісник Ужгород. ун-ту (Сер. Хімія)*. 2019. № 2. Вип. 42. С. 26 – 34. *Особистий внесок здобувача: аналіз літературних даних, синтез зразків, рентгенофазовий аналіз, побудова ізотермічного та політермічних перерізів, проекції поверхні ліквідусу, підготовка статті до друку.*
4. **Козак В.С.**, Іващенко І.А., Олексюк І.Д. Фазові рівноваги в квазіпотрійній системі  $\text{Cu}_2\text{S} - \text{In}_2\text{S}_3 - \text{CuI}$ . *Наук. Вісник Одеського ун-ту (Сер. Хімія)*. 2020. № 1. Вип. 73. С. 43 – 53. [http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2020.1\(73\).198313](http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2020.1(73).198313) *Особистий внесок здобувача: аналіз літературних даних, синтез зразків, рентгенофазовий аналіз, побудова ізотермічного та політермічних перерізів, проекції поверхні ліквідусу, підготовка статті до друку.*

5. Ivashchenko I.A., **Kozak V.S.**, Olekseyuk I.D., Daszkiewicz M., Halyan V.V., Tyshchenko P.V., Shemet V.Ya., Gulay L.D. The phase equilibria in the  $\text{Er}_2\text{S}_3 - \text{In}_2\text{S}_3 - \text{Ga}_2\text{S}_3$  quasi-ternary system at 770 K and the properties of the intermediate compounds. *J. Solid State Chem.* 2020. № 228. P. 121339 (1 – 7 ).  
<https://doi.org/10.1016/j.jssc.2020.121339> *Особистий внесок здобувача: аналіз літературних даних, синтез зразків, рентгенофазовий аналіз, побудова ізотермічного перерізу, підготовка статті до друку.*

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

6. **Козак В.С.**, Пацюкевич І.В., Пліс І.В., Іващенко І.А., Олексеюк І.Д. Ізотермічний переріз квазіпотрійної системи  $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{In}_2\text{Se}_3 - \text{CuI}$  за температури 770 К. *XII Міжнародна науково – практична конференція студентів та аспірантів «Молода наука Волині: пріоритети та перспективи досліджень»:* матеріали конференції. 15-16 травня. Луцьк, 2018. С. 1040 – 1043. *Особистий внесок здобувача: аналіз літературних даних, синтез зразків, рентгенофазовий аналіз, побудова ізотермічного перерізу, підготовка тези до друку. (усна доповідь)*
7. Тищенко П.В., **Козак В.С.**, Іващенко І.А., Дашкевич М., Гулай Л.Д., Олексеюк І.Д. Кристалічна структура сполуки  $\text{Er}_4\text{Ga}_4\text{In}_2\text{S}_{15}$ . *IX Міжнародна наукова конференція «Релаксаційно, нелінійно, акустооптичні процеси і матеріали»:* тези доповідей. 1-5 червня. Луцьк, 2018. С. 99 – 101. *Особистий внесок здобувача: аналіз літературних даних, синтез зразків, підготовка тез доповіді. (заочна участь)*
8. Gulay L.D., Daszkiewicz M., Tishchenko P.V., **Kozak V.S.**, Ivashchenko I.A., Olekseyuk I.D. Crystal structure of  $\text{Y}_4\text{Ga}_4\text{In}_2\text{S}_{15}$ . *The 60<sup>th</sup> Koneversatorium Krystalograficzne Polish Krystallographic Meeting.* 27 – 29 June. Wroclaw (Poland), 2018. P. 305 (A88). *Особистий внесок здобувача: аналіз літературних даних, синтез зразків, підготовка тез доповіді. (заочна участь)*

9. **Козак В.С.,** Тищенко П.В., Іващенко І.А., Олексюк І.Д. Ізотермічний переріз квазіпотрійної системи  $\text{Cu}_2\text{S} - \text{In}_2\text{S}_3 - \text{CuI}$  при температурі 770 К. *V Всеукраїнська науково-практична конференція молодих вчених та студентів «Фізика і хімія твердого тіла: стан, досягнення і перспективи»:* тези доповідей. 25-26 жовтня. Луцьк, 2018. С. 27 – 29. *Особистий внесок здобувача: аналіз літературних даних, синтез зразків, рентгенофазовий аналіз, побудова ізотермічного перерізу, підготовка тез доповіді. (заочна участь)*
10. **Козак В.С.,** Іващенко І.А., Олексюк І.Д. Діаграма стану системи  $\text{In}_2\text{Se}_3 - \text{CuI}$ . *III Всеукраїнська наукова конференція «Актуальні задачі хімії: дослідження та перспективи»:* матеріали конференції. 17 квітня. Житомир, 2019. С. 200 – 201. *Особистий внесок здобувача: аналіз літературних даних, синтез зразків, рентгенофазовий, диференційно-термічний аналізи, побудова діаграми стану, підготовка тез доповіді. (заочна участь)*
11. **Козак В.С.,** Остапюк О.О., Шаблій В.В., Іващенко І.А., Олексюк І.Д. Діаграма стану системи  $\text{CuInSe}_2 - \text{CuIn}_2\text{Se}_3\text{I}$ . *XIII Міжнародна науково – практична конференція студентів та аспірантів «Молода наука Волині: пріоритети та перспективи досліджень»:* матеріали конференції. 14-15 травня. Луцьк, 2019. С. 900 – 902. *Особистий внесок здобувача: аналіз літературних даних, синтез зразків, рентгенофазовий, диференційно-термічний аналізи, побудова діаграми стану, підготовка тез доповіді. (усна доповідь)*
12. **Козак В.С.,** Іващенко І.А., Олексюк І.Д. Проекція поверхні ліквідусу квазіпотрійної системи  $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{In}_2\text{Se}_3 - \text{CuI}$ . *III Міжнародна наукова конференція «Актуальні проблеми фундаментальних наук»:* тези доповідей. 1-5 червня. Луцьк, 2019. С. 60-61. *Особистий внесок здобувача: аналіз літературних даних, синтез зразків, рентгенофазовий, диференційно-термічний аналізи, побудова поверхні ліквідусу, підготовка тез доповіді. (заочна участь)*

- 13. Козак В.С.,** Олексеюк І.Д., Іващенко І.А. Діаграма стану системи  $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{CuI}$ . XVII наукова конференція «Львівські хімічні читання – 2019»: тези доповідей. 2-5 червня. Львів, 2019. 315. *Особистий внесок здобувача: аналіз літературних даних, синтез зразків, рентгенофазовий, диференційно-термічний аналізи, побудова діаграми стану, підготовка тез доповіді. (заочна участь)*
- 14. Kozak V.S.,** Gulay L.D., Tishchenko P.V., Ivashchenko I.A., Olekseyuk I.D. Crystal structure of  $\text{AgGa}_2\text{Se}_3\text{Cl}$ . XIV International Conference on Crystal Chemistry of Intermetallic Compounds. 22-26 September. Lviv, 2019. P. 110. *Особистий внесок здобувача: аналіз літературних даних, синтез зразків, дослідження кристалічної структури методом порошку, підготовка тез доповіді. (стендова доповідь)*
- 15. Козак В.С.,** Олексеюк І.Д., Іващенко І.А. Склоутворення у системі  $\text{CuI} - \text{La}_{1,8}\text{Pr}_{0,2}\text{S}_3 - \text{Ga}_2\text{S}_3$ . III Міжнародна науково-практична конференція молодих учених, студентів та аспірантів «Актуальні проблеми розвитку природничих та гуманітарних наук»: тези доповідей. 5 грудня. Луцьк, 2019. С. 148 – 150. *Особистий внесок здобувача: аналіз літературних даних, синтез зразків, рентгенофазовий та диференційно-термічний аналізи, визначення константи Грубі, підготовка тез доповіді. (заочна участь)*
- 16. Козак В.С.,** Іващенко І.А., Олексеюк І.Д., Гулай Л.Д. Ізотермічний переріз квазіпотрійної системи  $\text{Ga}_2\text{S}_3 - \text{La}_2\text{S}_3 - \text{CuI}$  при 770 К. VI всеукраїнська науково-практична конференція молодих вчених та студентів «Фізика і хімія твердого тіла. Стан, досягнення і перспективи»: тези доповідей. 16-17 жовтня. Луцьк, 2020. С. 15 – 16. *Особистий внесок здобувача: аналіз літературних даних, синтез зразків, рентгенофазовий аналіз, побудова ізотермічного перерізу, підготовка тез доповіді. (заочна участь)*



## ДОДАТОК Б

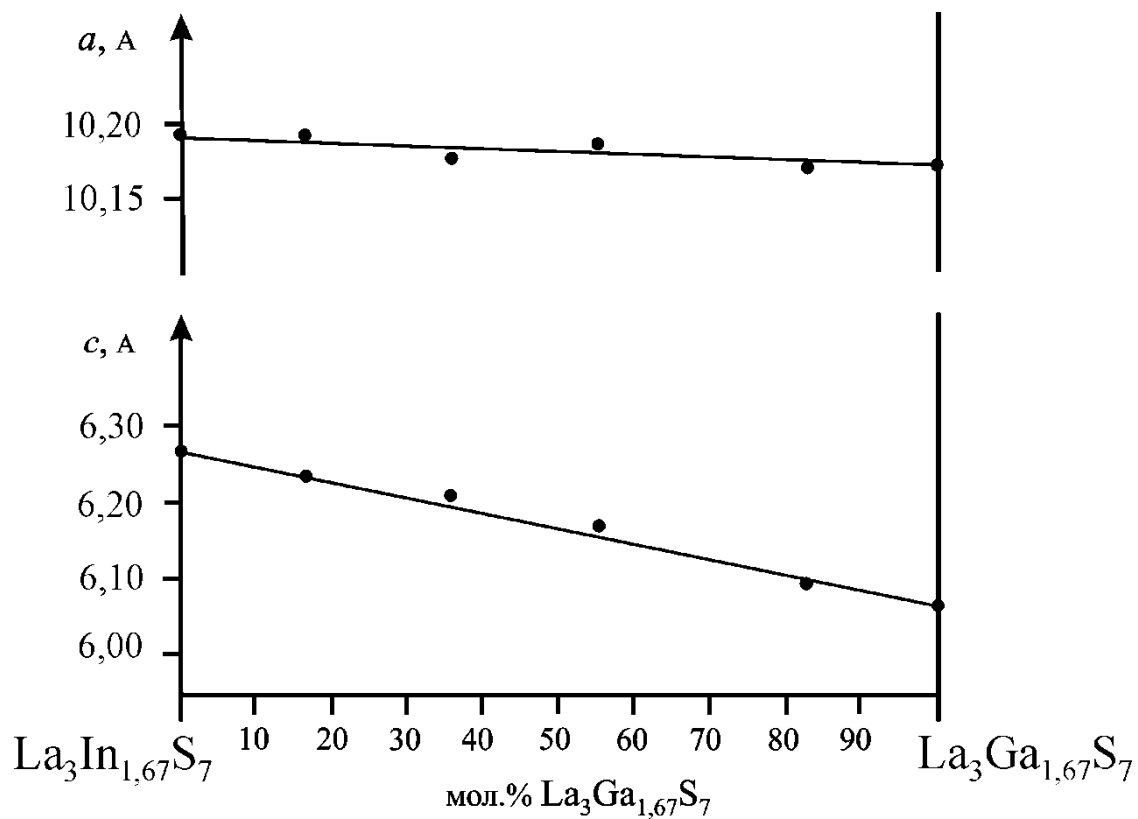


Рис. Б.1. Зміна параметрів комірки в межах НРТР

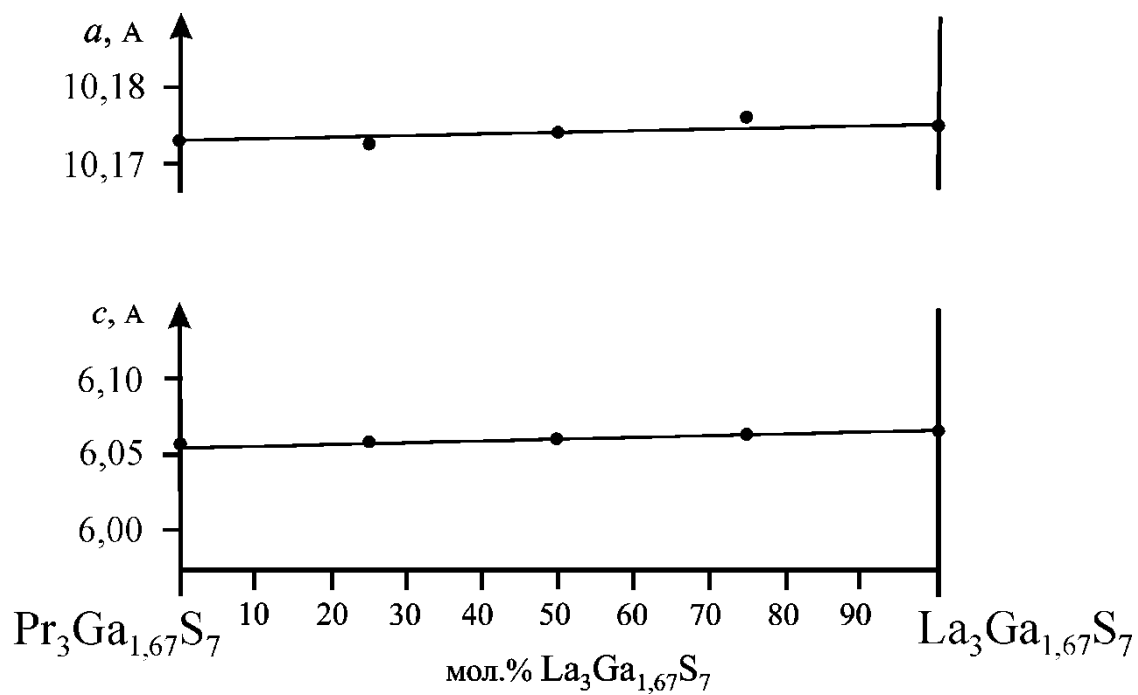


Рис. Б.2. Зміна параметрів комірки в межах НРТР

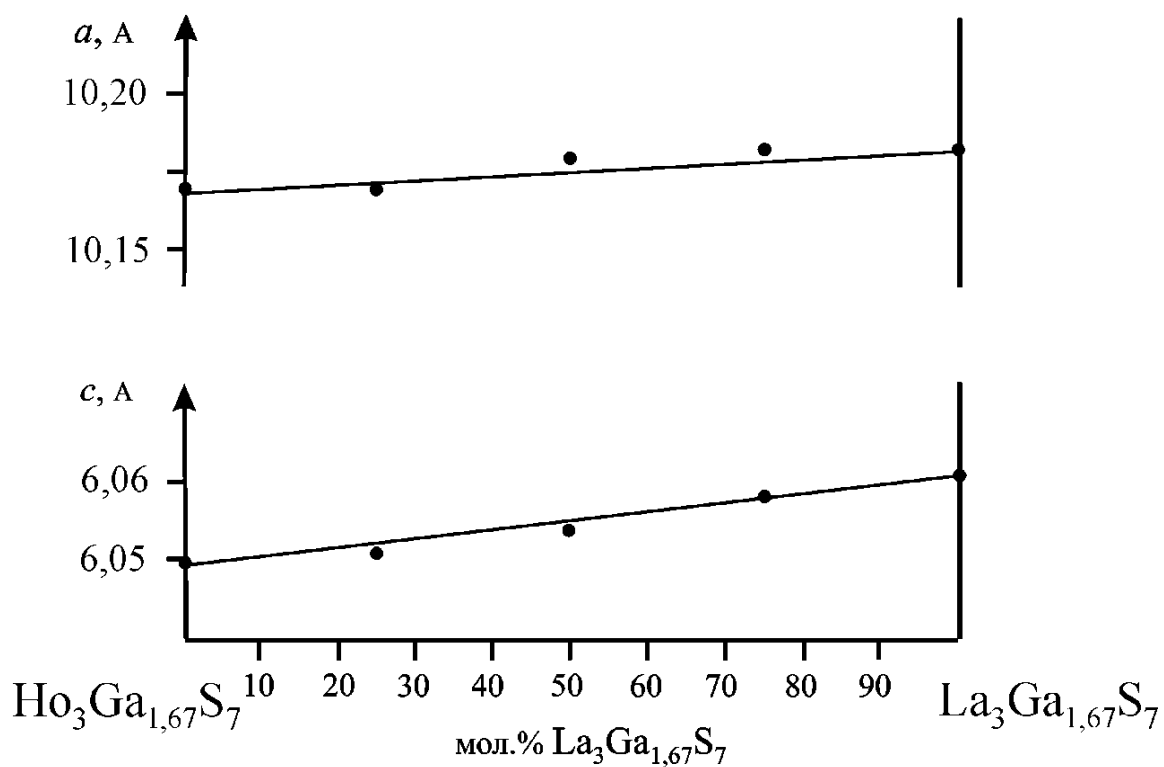


Рис. Б.3. Зміна параметрів комірки в межах НРТР

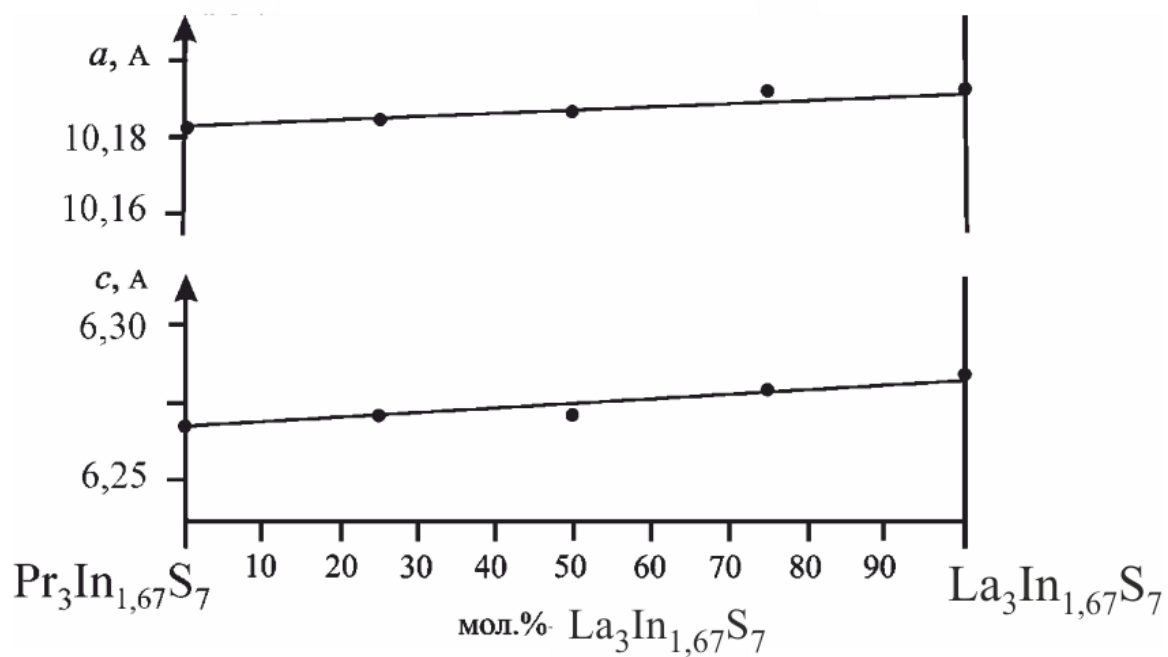


Рис. Б.4. Зміна параметрів комірки в межах НРТР

## ДОДАТОК В

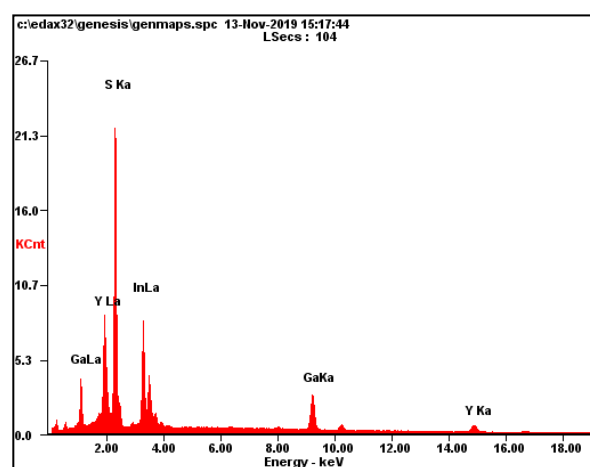
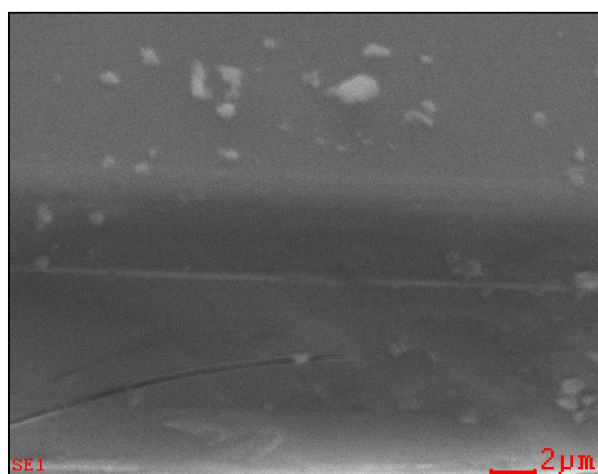
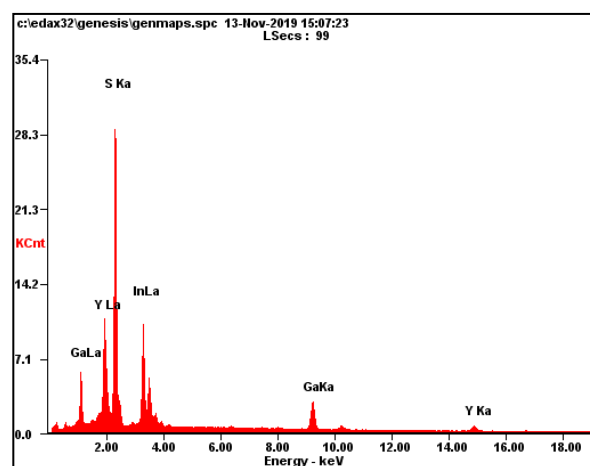
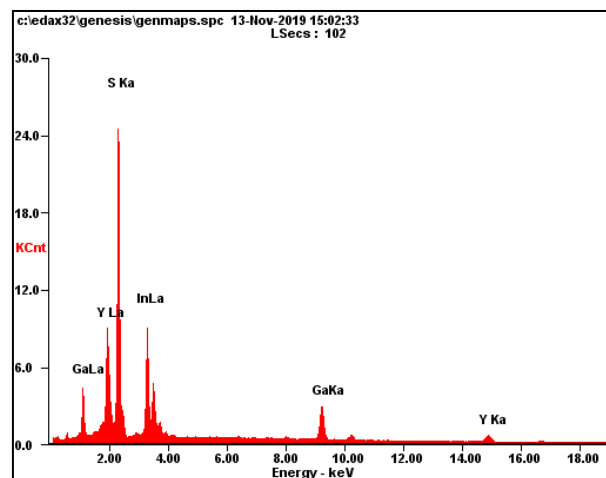
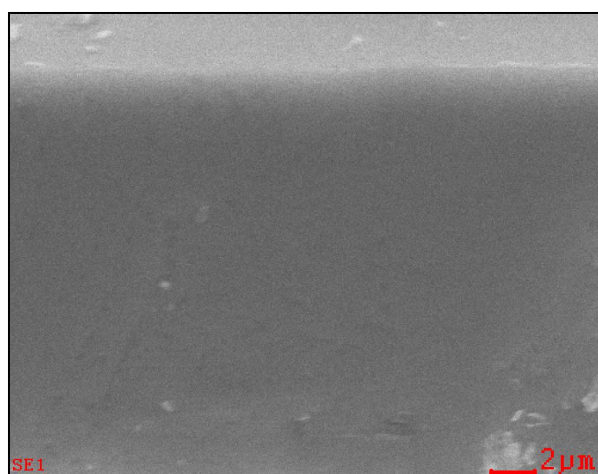


Рис. В.1. Результати EDAX аналізу фази складу  $\text{Ga}_{2,78}\text{In}_{3,88}\text{Y}_{3,35}\text{S}_{15}$

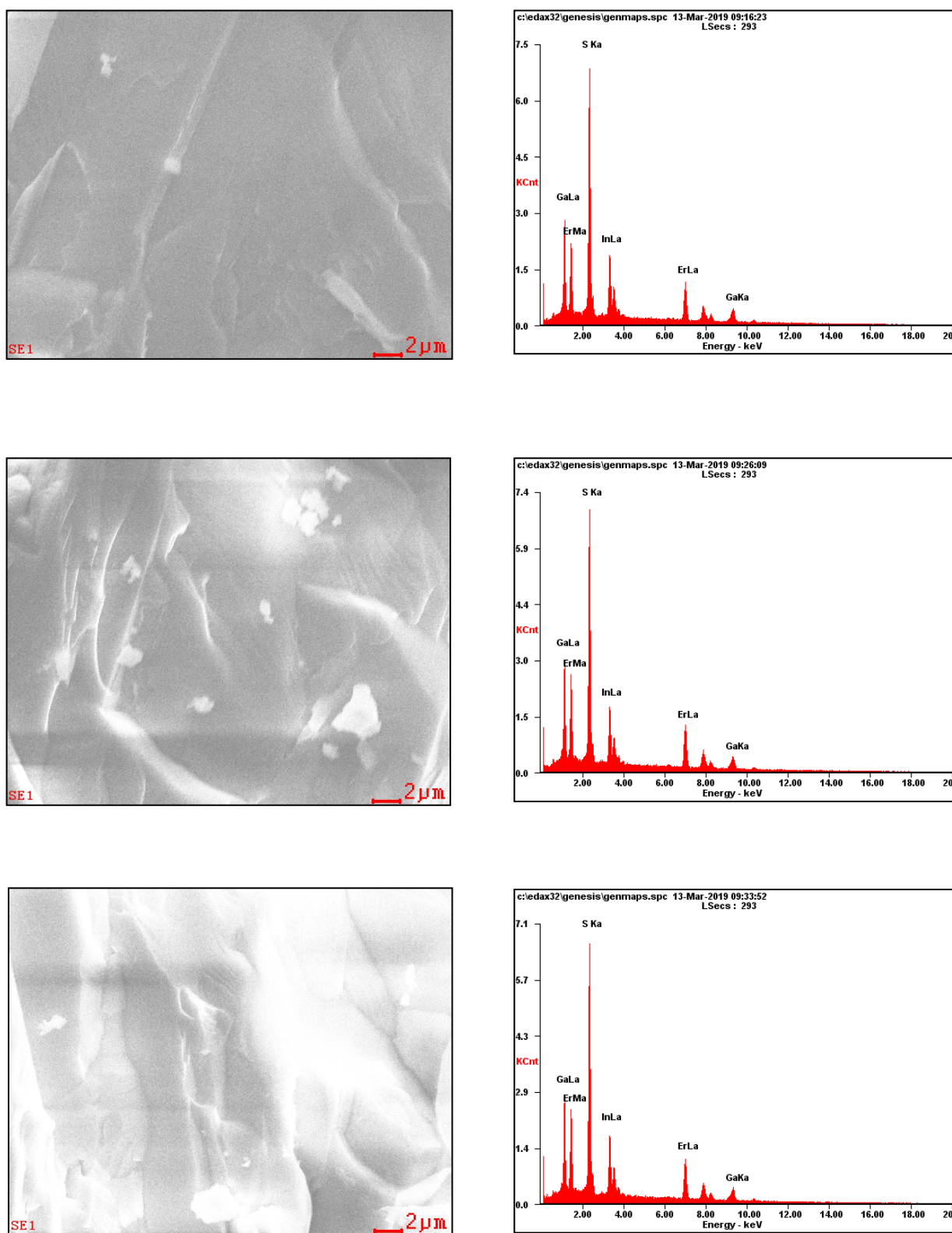


Рис. В.2. Результати EDAX аналізу фази складу  $\text{Ga}_{2,98}\text{In}_{2,66}\text{Er}_{4,37}\text{S}_{15}$

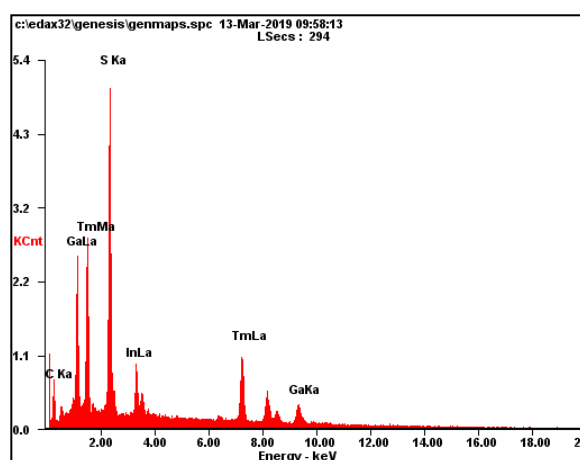
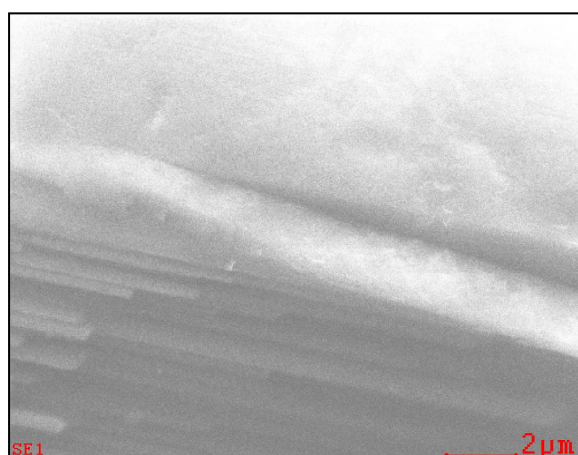
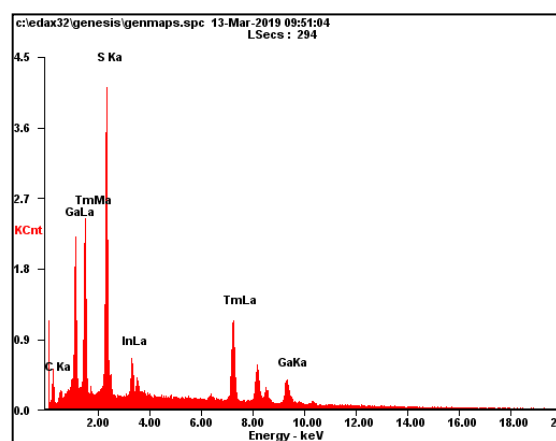
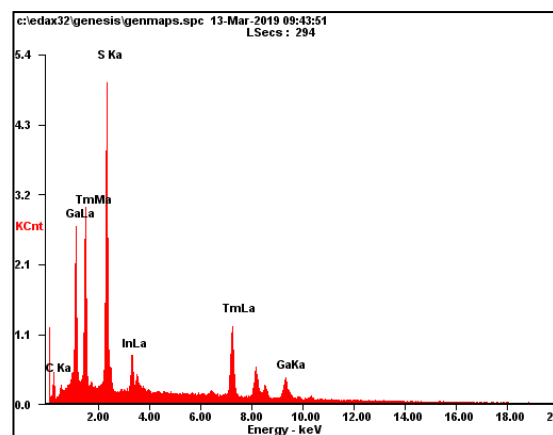


Рис. В.3. Результати EDAX аналізу фази складу  $\text{Ga}_{3,37}\text{In}_{1,26}\text{Tm}_{5,37}\text{S}_{15}$



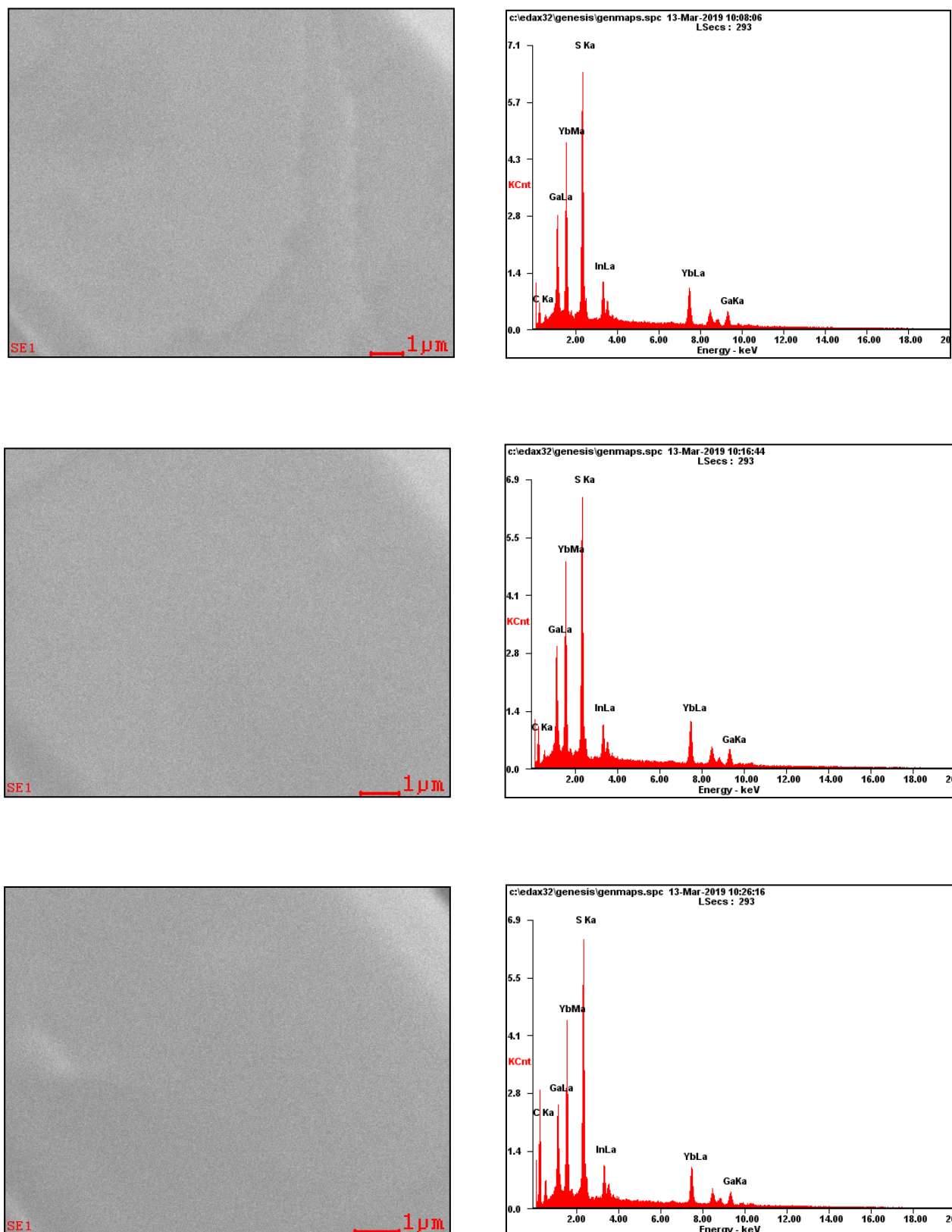


Рис В.4. Результати EDAX аналізу фази складу  $\text{Ga}_{3,46}\text{In}_{1,58}\text{Yb}_{4,96}\text{S}_{15}$