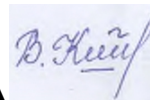


**ДЕРЖАВНИЙ ВИЩИЙ НАВЧАЛЬНИЙ ЗАКЛАД
«УЖГОРОДСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ»
МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ**

КОЗАК ВАЛЕНТИНА СТЕПАНІВНА



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

**«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

АВТОРЕФЕРАТ

дисертації на здобуття наукового ступеня
кандидата хімічних наук

Ужгород – 2021

Дисертацією є рукопис.

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

Науковий керівник: Кандидат хімічних наук, доцент
Іващенко Інна Алімівна,
Волинський національний університет імені
Лесі Українки,
доцент кафедри хімії та технологій,
м. Луцьк

Офіційні опоненти: Доктор хімічних наук, професор
Стецьків Андрій Остапович,
Івано-Франківський національний медичний
університет,
завідувач кафедри хімії,
м. Івано-Франківськ

Кандидат хімічних наук, доцент
Галаджун Ярослав Володимирович,
Львівський національний університет
імені Івана Франка,
доцент кафедри безпеки життєдіяльності,
м. Львів

Захист дисертації відбудеться «26» березня 2021 р. о 14⁰⁰ год. на засіданні Спеціалізованої вченої ради К 61.051.03 в ДВНЗ «Ужгородський національний університет» за адресою: вул. Підгірна 46, м. Ужгород, 88000 (ауд.201).

З дисертацією можна ознайомитись в бібліотеці ДВНЗ «Ужгородський національний університет» (88000, м. Ужгород, вул. Університетська, 14).

Автореферат розісланий «19» лютого 2021 р.

Вчений секретар
спеціалізованої вченої
ради К 61.051.03



Стерчо І. П.

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

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 ($\text{A}^{\text{I}} - \text{Cu, Ag; Y}^{\text{VII}} - \text{Cl, Br, I}$), катіононадлишковою $\text{A}^{\text{I}}_2\text{X}^{\text{VI}}$, де $\text{A}^{\text{I}} - \text{Cu; X}^{\text{VI}} - \text{S, Se}$, і катіонодефектною $\text{B}^{\text{III}}_2\text{X}^{\text{VI}}_3$ сполуками, де $\text{B}^{\text{III}} - \text{Ga, In; X}^{\text{VI}} - \text{S, Se}$.

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 $\text{Ga}_2\text{S}_3 - \text{PЗМ1}_2\text{S}_3 - \text{PЗМ2}_2\text{S}_3$, де $\text{PЗМ1, PЗМ2} - \text{La, Pr, Tb, Ho, Er, Y}$ 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 напряму 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 γ -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 $\text{Ga}_2\text{S}_3 - \text{La}_2\text{S}_3 - \text{AgCl}(\text{I})$ з додаванням Er_2S_3 .

Мета та завдання дослідження. Виявлення нових фаз, встановлення твердих розчинів та їх протяжності, визначення областей склоутворення та фізичних властивостей стекол у квазіпотрійних системах $\text{Cu}_2\text{S}(\text{Se}) - \text{In}_2\text{S}(\text{Se})_3 - \text{CuI}$, $\text{Ga}_2\text{S}_3 - \text{In}_2\text{S}_3 - \text{La}(\text{Er})_2\text{S}_3$, $\text{Ga}_2\text{S}_3 - \text{La}_2\text{S}_3 - \text{CuI}$, $\text{Ga}_2\text{S}_3 - \text{La}_2\text{S}_3 - \text{AgBr}$. Для досягнення поставленої мети виконувалися наступні **завдання**: прямим однотемпературним методом синтезу отримати сплави для дослідження вищевказаних систем; визначити фазовий склад отриманих зразків методом рентгенофазового аналізу (РФА);

побудувати ізотермічні перерізи систем $\text{Cu}_2\text{S}(\text{Se}) - \text{In}_2\text{S}(\text{Se})_3 - \text{CuI}$ (770 K), $\text{Ga}_2\text{S}_3 - \text{In}_2\text{S}_3 - \text{La}(\text{Er})_2\text{S}_3$ (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 $\text{La}_3\text{Ga}_{1,67}\text{S}_7 - \text{Pr}(\text{Ho})_3\text{Ga}_{1,67}\text{S}_7$, $\text{La}_3\text{In}_{1,67}\text{S}_7 - \text{Pr}_3\text{In}_{1,67}\text{S}_7$; побудувати діаграми стану, політермічні перерізи, проекції поверхонь ліквідусу квазіпотрійних систем $\text{Cu}_2\text{S}(\text{Se}) - \text{In}_2\text{S}(\text{Se})_3 - \text{CuI}$; методами порошку та монокристалу (РСА) дослідити кристалічні структури проміжних фаз; 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 $\text{Ga}_2\text{S}_3 - \text{La}_2\text{S}_3 - \text{AgCl}(\text{I})$ з додаванням Er_2S_3 .

Об'єкт дослідження: фізико-хімічна взаємодія у квазіпотрійних системах $\text{Cu}_2\text{S}(\text{Se}) - \text{In}_2\text{S}(\text{Se})_3 - \text{CuI}$, $\text{Ga}_2\text{S}_3 - \text{In}_2\text{S}_3 - \text{La}(\text{Er})_2\text{S}_3$, $\text{Ga}_2\text{S}_3 - \text{La}_2\text{S}_3 - \text{CuI}$, $\text{Ga}_2\text{S}_3 - \text{La}_2\text{S}_3 - \text{AgBr}$, 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 $\text{Ga}_2\text{S}_3 - \text{La}_2\text{S}_3 - \text{AgCl}(\text{Br}, \text{I})$ з додаванням Er_2S_3 .

Предмет дослідження: ізотермічні перерізи квазіпотрійних систем $\text{Cu}_2\text{S}(\text{Se}) - \text{In}_2\text{S}(\text{Se})_3 - \text{CuI}$, $\text{Ga}_2\text{S}_3 - \text{La}_2\text{S}_3 - \text{CuI}$, $\text{Ga}_2\text{S}_3 - \text{La}_2\text{S}_3 - \text{AgBr}$, $\text{Ga}_2\text{S}_3 - \text{In}_2\text{S}_3 - \text{La}(\text{Er})_2\text{S}_3$, діаграми стану, політермічні перерізи, проекції поверхонь ліквідусу квазіпотрійних систем $\text{Cu}_2\text{S}(\text{Se}) - \text{In}_2\text{S}(\text{Se})_3 - \text{CuI}$, 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 $\text{Ga}_2\text{S}_3 - \text{La}_2\text{S}_3 - \text{AgCl}(\text{Br}, \text{I})$, $\text{Ga}_2\text{S}_3 - \text{La}_{1,8}\text{Pr}_{0,2}\text{S}_3 - \text{CuI}$ та спектри поглинання стекол систем $\text{Ga}_2\text{S}_3 - \text{La}_2\text{S}_3 - \text{AgCl}(\text{I})$ з додаванням Er_2S_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 $\text{Cu}_2\text{S}(\text{Se}) - \text{In}_2\text{S}(\text{Se})_3 - \text{CuI}$, $\text{Ga}_2\text{S}_3 - \text{In}_2\text{S}_3 - \text{La}(\text{Er})_2\text{S}_3$, $\text{Ga}_2\text{S}_3 - \text{La}_2\text{S}_3 - \text{CuI}$, $\text{Ga}_2\text{S}_3 - \text{La}_2\text{S}_3 - \text{AgBr}$. Побудовано 6 ізотермічних перерізів систем $\text{Cu}_2\text{S}(\text{Se}) - \text{In}_2\text{S}(\text{Se})_3 - \text{CuI}$, $\text{Ga}_2\text{S}_3 - \text{In}_2\text{S}_3 - \text{La}(\text{Er})_2\text{S}_3$, $\text{Ga}_2\text{S}_3 - \text{La}_2\text{S}_3 - \text{CuI}$ при 770 K, $\text{Ga}_2\text{S}_3 - \text{La}_2\text{S}_3 - \text{AgBr}$ при 670 K, 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 $\text{Ga}_2\text{S}_3 - \text{La}_2\text{S}_3 - \text{AgCl}(\text{I})$ з додаванням Er_2S_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 стекел та їх фізичні параметри дозволить оптимально підібрати компонентний склад з додаванням 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 стекел, 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. Олексюка І.Д., д.х.н., проф. Гулая Л.Д. Здобувачка, також, брала участь у підготовці зразків для дослідження фізичних властивостей стекел систем $\text{Ga}_2\text{S}_3 - \text{La}_2\text{S}_3 - \text{AgCl(I)}$ з додаванням Er_2S_3 . Дослідження оптичних властивостей цих стекел 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 60th Koneversatorium 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.

ЗМІСТ РОБОТИ

У *вступі* сформульовано актуальність вибраної теми, поставлено мету та основні завдання дослідження, обґрунтовано наукову новизну та практичне значення отриманих результатів, подано відомості про апробацію роботи. Зазначено зв'язок дисертаційної роботи з науковими програмами та темами кафедри хімії та технологій Волинського національного університету імені Лесі Українки.

У *першому розділі* проведено огляд літературних даних по бінарних, квазібінарних та квазіпотрійних системах. Встановлено, що системи $\text{Cu}_2\text{S}(\text{Se}) - \text{In}_2\text{S}(\text{Se})_3 - \text{CuI}$, $\text{Ga}_2\text{S}_3 - \text{In}_2\text{S}_3 - \text{La}(\text{Er})_2\text{S}_3$, $\text{Ga}_2\text{S}_3 - \text{La}_2\text{S}_3 - \text{CuI}$, $\text{Ga}_2\text{S}_3 - \text{La}_2\text{S}_3 - \text{AgBr}$ не досліджувалися у повному концентраційному інтервалі. Нами очікувалося утворення нових тетрарних фаз типу $\text{A}^{\text{I}}\text{B}^{\text{III}}\text{X}^{\text{VI}}_3\text{Y}^{\text{VII}}$, твердих розчинів між відомими тернарними сполуками по аналогії з системами $\text{Ga}_2\text{S}_3 - \text{P3M1}_2\text{S}_3 - \text{P3M2}_2\text{S}_3$, де P3M1, P3M2 – La, Pr, Tb, Ho, Er, Y. Для дослідження також було обрано стекла 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 та вимірювання оптичних спектрів поглинання у видимому та близькому ІЧ-діапазонах стекл систем $\text{Ga}_2\text{S}_3 - \text{La}_2\text{S}_3 - \text{AgCl}(\text{I})$ з додаванням Er^{3+} , яке раніше не проводилося.

У *другому розділі* описано методики експериментальних досліджень. Для синтезу зразків досліджуваних систем використовували прості речовини: Cu (99,99 мас.%), Ga, In (99,999 мас.%), Y, La, Pr, Ho, Er, Tm, Yb (99,9 мас.%), S, Se (99,997 мас.%) і бінарні сполуки AgCl, AgBr, AgI, CuI. Сірка додатково очищувалася методом подвійної вакуумної перегонки. Аргентум хлорид, аргентум бромід, аргентум йодид та купрум йодид отримували мокрим методом. Полікристалічні зразки масою 0,5-2 г отримували прямим однотемпературним методом синтезу у вакуумованих до тиску $1,33 \times 10^{-2}$ Па кварцових контейнерах в печах шахтного типу шляхом ступінчастого нагріву шихти до максимальної температури 1270-1070 К в залежності від системи. Гомогенізуючий відпал при температурі 770 К для $\text{Cu}_2\text{S}(\text{Se}) - \text{In}_2\text{S}(\text{Se})_3 - \text{CuI}$, $\text{Ga}_2\text{S}_3 - \text{In}_2\text{S}_3 - \text{La}(\text{Er})_2\text{S}_3$, $\text{Ga}_2\text{S}_3 - \text{La}_2\text{S}_3 - \text{CuI}$ та при 670 К для системи $\text{Ga}_2\text{S}_3 - \text{La}_2\text{S}_3 - \text{AgBr}$ проводився 300 годин з подальшим гартуванням зразків у 25 %-ий розчин NaCl. Склоподібні зразки отримували в спеціальних відкачаних кварцових ампулах із дном у вигляді сфери діаметром 10 мм і перешийком шириною 5 мм, куди попередньо поміщали перетертий в агатовій ступці синтезований зразок. Нагрів здійснювали зі швидкістю 40 К/год до 1370 К, витримували 3 години і гартували у 25 %-ний водний розчин NaCl з подрібненим льодом.

Диференційно-термічний аналіз проводили на установці, складеній з двохкоординатного самописця НЗ07-1, печі регульованого нагріву «Термодент» та блоку підсилення Pt/Pt-Rh термопари. Дифрактограми досліджуваних зразків отримували на установці ДРОН-4-13 (CuK α -випромінювання, інтервал зйомки $10^\circ \leq 2\theta \leq 80^\circ$, крок сканування – $0,05^\circ$, час експозиції – 4 сек). Періоди елементарних комірок для досліджуваних зразків розраховували з використанням пакету програм PDWin-2, POWDER CELL-2.4. Дослідження кристалічних структур тетрарних фаз здійснювали методом порошку. Масиви експериментальних інтенсивностей із полікристалічних зразків отримували на дифрактометрі ДРОН-4-13 (CuK α -випромінювання, інтервал зйомки $10^\circ \leq 2\theta \leq 100^\circ$, крок сканування – $0,05^\circ$, час експозиції – 20 сек). При дослідженні структур методом монокристалу на монокристальному дифрактометрі КМ-4 з камерою CCD (MoK α -випромінювання, графітовий монохроматор) монокристал обирався із полікристалічного зразка. Збір експериментальних даних проводився на жорсткий диск, розрахунки та уточнення кристалічних структур – з використанням SHELXL-2018 та WinCSD. Склади монокристалів підтверджувалися EDAX аналізом на EDAX мікроаналізаторі PV9800. Спектри поглинання вимірювали на установці, яка складається з лампи розжарення із фокусуючим коліматором, монохроматора МДР-206, модулятора світла, дзеркального конденсора, фотоприймача, комп'ютера. Збудження проводили за кімнатної температури в діапазоні 4000-10500 Å.

У *третьому розділі* представлено результати дослідження фазових рівноваг у квазіпотрійних системах Cu₂S(Se) – In₂S(Se)₃ – CuI методами РФА та ДТА. За результатами побудовано ізотермічні перерізи систем при 770 К, діаграми стану, політермічні перерізи та їх проекції поверхонь ліквідусу на концентраційний трикутник.

Фазові рівноваги в квазіпотрійній системі Cu₂S – In₂S₃ – CuI.

Ізотермічний переріз квазіпотрійної системи Cu₂S – In₂S₃ – CuI при 770 К

Ізотермічний переріз квазіпотрійної системи Cu₂S – In₂S₃ – CuI при 770 К побудований за результатами РФА (рис. 1). В системі зафіксоване існування тетрарної сполуки CuIn₂S₃I. Оскільки не вдалося отримати якісної дифрактограми, кристалічна структура методом порошку не була обрахована. Протяжність ε -твердих розчинів на її основі складає 48–54 мол. % CuI в системі In₂S₃ – CuI, і вони практично не поширюються в концентраційний трикутник. Протяжність δ' -твердих розчинів на основі НТМ-In₂S₃, пр. гр. *I-4₁/amd* становить 7 мол.% в системі In₂S₃ – CuI, в концентраційну область трикутника вони не поширюються. Протяжність μ -твердих розчинів на основі CuIn₅S₈, пр. гр. *Fd3m*, становить 7 мол. % по перерізу CuIn₅S₈ – CuIn₂S₃I, протяжність γ -твердих розчинів на основі НТМ-CuInS₂, пр. гр. *I-42d*, незначна, до 5 мол.%. Ці однофазні області розділені двофазними рівновагами: κ – γ , γ – η , γ – ε , μ – ε , γ – μ , μ – δ' , δ' – ε , ε – η , κ – η , серед яких найширшою є рівновага між γ і η твердими розчинами, через велику область існування η твердих розчинів. Вищевказані рівноваги окреслюють відповідні чотири трьохфазні області.

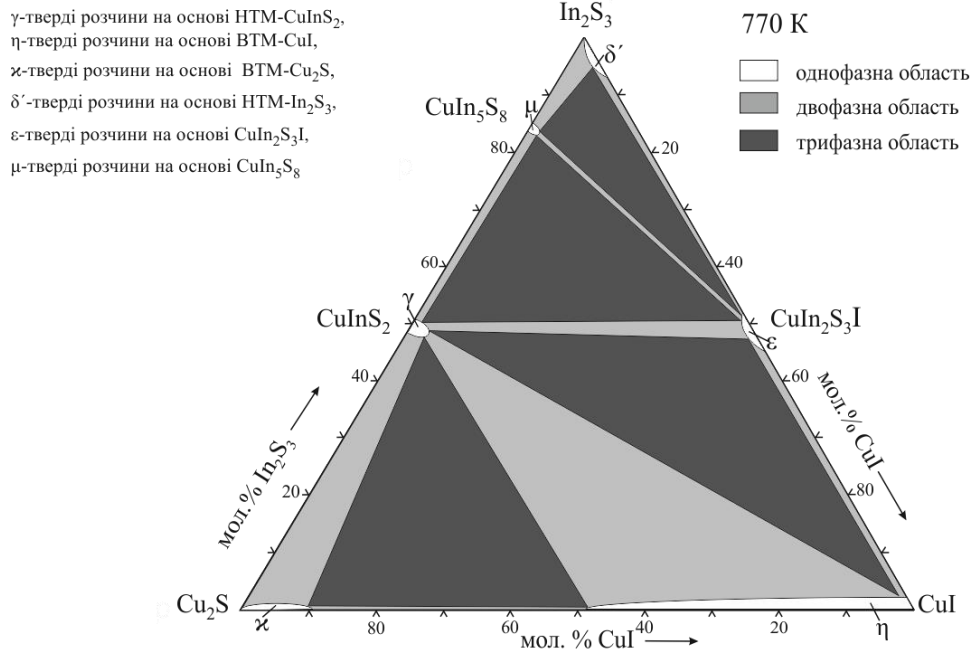


Рис. 1. Ізотермічний переріз квазіпотрійної системи $\text{Cu}_2\text{S} - \text{In}_2\text{S}_3 - \text{CuI}$ при 770 К.

Проекція поверхні ліквідусу квазіпотрійної системи $\text{Cu}_2\text{S} - \text{In}_2\text{S}_3 - \text{CuI}$ побудована за літературними і 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 (рис. 2). Пунктирними лініями показані досліджені політермічні перерізи, суцільною – триангулюючий переріз $\text{CuInS}_2 - \text{CuI}$, який ділить $\text{Cu}_2\text{S} - \text{In}_2\text{S}_3 - \text{CuI}$ на дві підсистеми. Нонваріантні процеси, характер та їх температури наведені у таблиці 1.

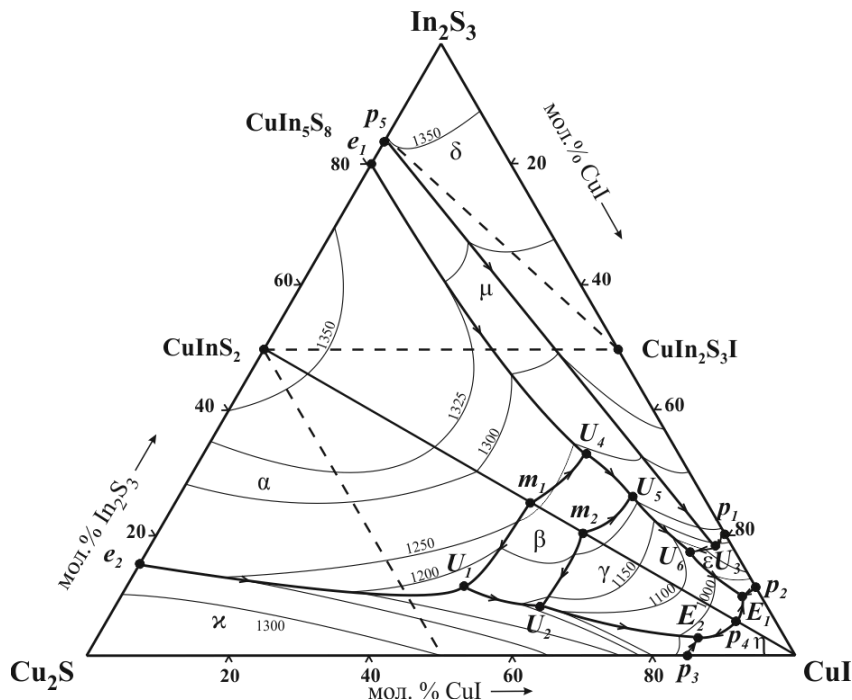


Рис. 2. Проекція поверхні ліквідусу квазіпотрійної системи $\text{Cu}_2\text{S} - \text{In}_2\text{S}_3 - \text{CuI}$.

Проекція поверхні ліквідусу складається із областей первинної кристалізації κ -твердих розчинів на основі ВТМ- Cu_2S , α -твердих розчинів на основі ВТМ- CuInS_2 , μ -твердих розчинів на основі CuIn_5S_8 , δ -твердих розчинів на основі ВТМ- In_2S_3 , ε -твердих розчинів на основі тетрарної сполуки $\text{CuIn}_2\text{S}_3\text{I}$, η -твердих розчинів на основі ВТМ- CuI , β -твердих розчинів на основі 2-ВТМ- CuInS_2 та γ -твердих розчинів на основі НТМ- CuInS_2 . Ці області розділені 18 моноваріантними кривими та 17 нонваріантними точками.

Таблиця 1

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

Нонваріантна точка	Нонваріантний процес	T, K
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
U_1	$L + \alpha \leftrightarrow \kappa + \beta$	1183
U_2	$L + \beta \leftrightarrow \gamma + \kappa$	1143
E_2	$L + \gamma \leftrightarrow \eta + \kappa$	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

Фазові рівноваги у квазіпотрійній системі $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{In}_2\text{Se}_3 - \text{CuI}$. За результатами дослідження системи методами РФА та ДТА побудовано ізотермічний переріз системи при 770 К та проекцію поверхні ліквідусу на концентраційний трикутник.

Ізотермічний переріз квазіпотрійної системи $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{In}_2\text{Se}_3 - \text{CuI}$ при 770 К (рис. 3) характеризується утворенням області гомогенності θ -твердих розчинів на основі $\text{CuIn}_2\text{Se}_3\text{I}$ протяжністю 15 мол. % в $\text{CuI} - \text{In}_2\text{Se}_3$, 10 мол.% в глибину концентраційного трикутника. Розчинність на основі CuInSe_2 (ε) складає 6 мол.% в $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{In}_2\text{Se}_3$, 10 мол.% в глибину концентраційного трикутника. Розчинність на

основі всіх інших бінарних і тернарних сполук є незначною. Між однофазними областями існують двофазні рівноваги, які розділяють систему на відповідні трифазні поля.

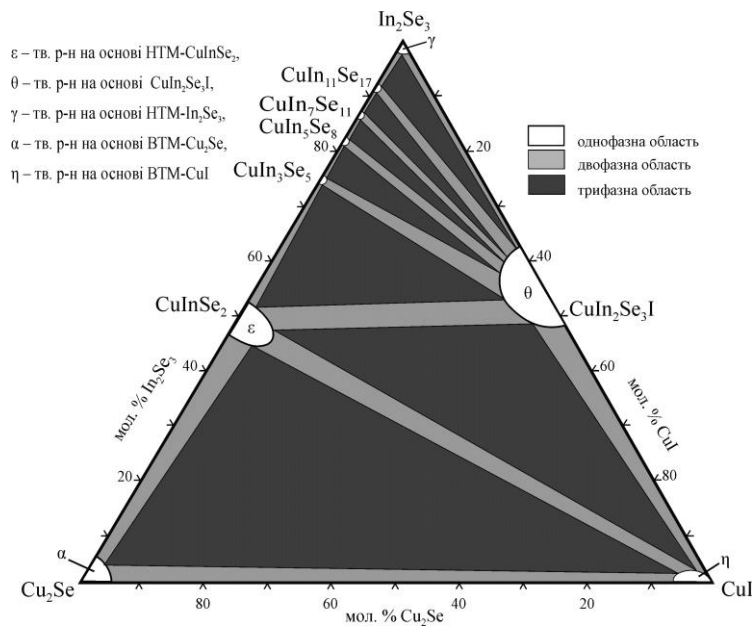


Рис. 3. Ізотермічний переріз квазіпотрійної системи $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{In}_2\text{Se}_3 - \text{CuI}$ при 770 К.

Проекція поверхні ліквідусу квазіпотрійної системи $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{In}_2\text{Se}_3 - \text{CuI}$ (рис. 4)

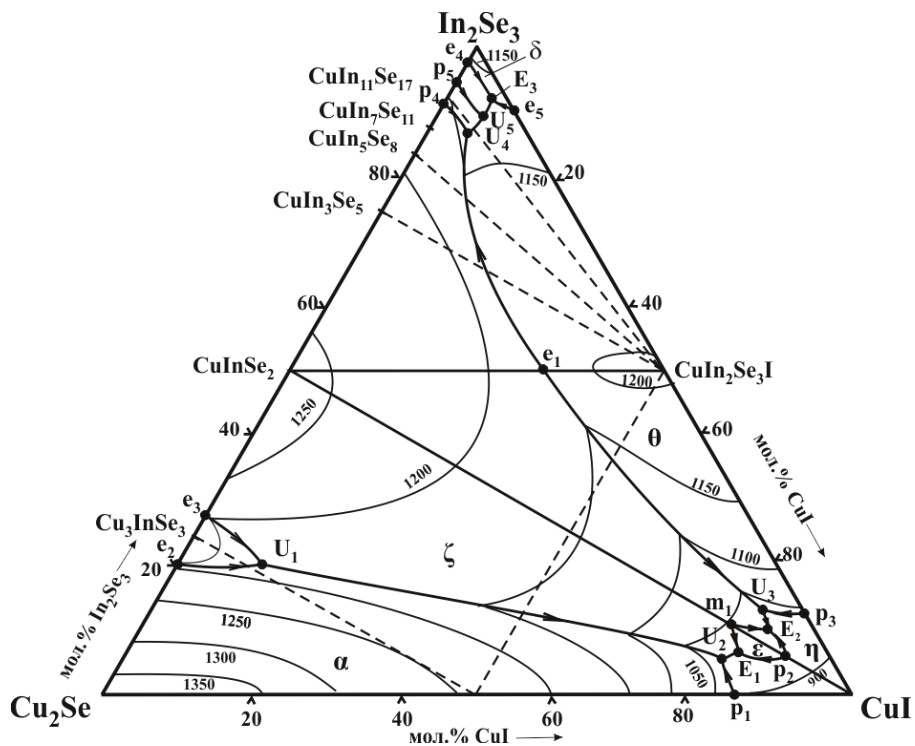


Рис. 4. Проекція поверхні ліквідусу квазіпотрійної системи $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{In}_2\text{Se}_3 - \text{CuI}$.

Побудована за власними результатами дослідження чотирьох діаграм стану $\text{In}_2\text{Se}_3 - \text{CuI}$, $\text{CuInSe}_2 - \text{CuI}$, $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{CuI}$, $\text{CuInSe}_2 - \text{CuIn}_2\text{Se}_3\text{I}$ та п'ятьох політермічних перерізів “ Cu_3SeI ” – $\text{CuIn}_2\text{Se}_3\text{I}$, $\text{Cu}_3\text{InSe}_3 - \text{“Cu}_3\text{SeI”}$, $\text{CuIn}_3\text{Se}_5 - \text{CuIn}_2\text{Se}_3\text{I}$, $\text{CuIn}_5\text{Se}_8 - \text{CuIn}_2\text{Se}_3\text{I}$, $\text{CuIn}_{11}\text{Se}_{17} - \text{CuIn}_2\text{Se}_3\text{I}$. Вона складається із полів первинної кристалізації α -твердих розчинів на основі $\text{BTM-Cu}_2\text{Se}$, Cu_3InSe_3 , ζ -твердих розчинів на основі BTM-CuInSe_2 , ε -твердих розчинів на основі HTM-CuInSe_2 , η -твердих розчинів на основі BTM-CuI , δ -твердих розчинів на основі $1\text{-BTM-In}_2\text{Se}_3$, θ -твердих розчинів на основі сполуки $\text{CuIn}_2\text{Se}_3\text{I}$, сполук CuIn_5Se_8 , $\text{CuIn}_{11}\text{Se}_{17}$. Ці поля розділені 19 моноваріантними кривими та 19 нонваріантними точками, які наведені в таблиці 2.

Таблиця 2

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

Нонваріантна точка	Нонваріантний процес	T, K
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_1	$L + \alpha \leftrightarrow \eta$	1038
p_2	$L + \varepsilon \leftrightarrow \eta$	988
p_3	$L + \theta \leftrightarrow \eta$	1048
p_4	$L + \zeta \leftrightarrow \text{CuIn}_5\text{Se}_8$	1157
p_5	$L + \text{CuIn}_5\text{Se}_8 \leftrightarrow \text{CuIn}_{11}\text{Se}_{17}$	1143
m_1	$\zeta \leftrightarrow \varepsilon + L$	1048
U_1	$\text{Cu}_3\text{InSe}_3 \leftrightarrow L + \zeta + \alpha$	1173
U_2	$L + \alpha \leftrightarrow \eta + \zeta$	1010
E_1	$L \leftrightarrow \varepsilon + \eta + \zeta$	978
U_3	$L + \theta \leftrightarrow \eta + \zeta$	1000
E_2	$L \leftrightarrow \varepsilon + \eta + \zeta$	975
U_4	$L + \zeta \leftrightarrow \theta + \text{CuIn}_5\text{Se}_8$	1123
U_5	$L + \text{CuIn}_5\text{Se}_8 \leftrightarrow \theta + \text{CuIn}_{11}\text{Se}_{17}$	1073
E_3	$L \leftrightarrow \theta + \text{CuIn}_{11}\text{Se}_{17} + \delta$	1055

У четвертому розділі представлено результати дослідження фазових рівноваг у квазіпотрійних системах $\text{Ga}_2\text{S}_3 - \text{In}_2\text{S}_3 - \text{La}(\text{Er})_2\text{S}_3$, інтерес до яких був викликаний можливістю утворення в них значних областей твердих розчинів. Варто при цьому зазначити, що хоча La і Er є лантаноїдами, але за властивостями відносяться до різних підгруп, церієвої та ітрієвої, відповідно. Це вказувало на можливість утворення різних фазових рівноваг у квазіпотрійних системах, що і було підтверджено експериментально. Також поданий розрахунок кристалічних структур нових тетрарних фаз, які були знайдені в Ербійовмісних досліджуваних системах і проведений методом монокристалу. Визначені області склування в $\text{Ga}_2\text{S}_3 - \text{La}_{1,8}\text{Pr}_{0,2}\text{S}_3 - \text{CuI}$, $\text{Ga}_2\text{S}_3 - \text{La}_2\text{S}_3 - \text{AgBr}$. Представлені результати вимірювання термічних властивостей стекл ($\text{Ga}_2\text{S}_3 - \text{La}_{1,8}\text{Pr}_{0,2}\text{S}_3 - \text{CuI}$, $\text{Ga}_2\text{S}_3 - \text{La}_2\text{S}_3 - \text{AgCl}(\text{Br}, \text{I})$) та оптичних властивостей стекл ($\text{Ga}_2\text{S}_3 - \text{La}_2\text{S}_3 - \text{AgCl}(\text{I})$ з додаванням Er_2S_3).

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

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 побудований за результатами РФА (рис. 5). У системі встановлено утворення НРТР 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. $P6_3$, 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 $\text{La}_3\text{In}_{1,67}\text{S}_7$. Також в системі існує значна область гомогенності на основі GaInS_3 , яка простягається на 10 мол.% (від 42 до 52 мол.% Ga_2S_3) на бічній стороні і до 6 мол.% La_2S_3 вглиб квазіпотрійної системи. Інші бінарні і тернарні сполуки утворюють незначні області гомогенності. Між La_2S_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 In_2S_3 , $\text{La}_3\text{Ga}_{1,67-x}\text{In}_x\text{S}_7$ та твердими розчинами на основі GaInS_3 . Крім того формуються двофазні рівноваги $\text{La}_3\text{Ga}_{1,67-x}\text{In}_x\text{S}_7 - \text{La}_4\text{In}_5\text{S}_{13,5}$, $\text{La}_3\text{Ga}_{1,67-x}\text{In}_x\text{S}_7 - \text{La}_3\text{In}_6\text{S}_6$, 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. 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 $\text{Pr}_3\text{Ga}_{1,67}\text{S}_7$ до $a = 10,175(2) \text{ \AA}$, $c = 6,063(1) \text{ \AA}$ для $\text{La}_3\text{Ga}_{1,67}\text{S}_7$, параметри комірки змінюються від $a = 10,168(1) \text{ \AA}$, $c = 6,049(3) \text{ \AA}$ для $\text{Ho}_3\text{Ga}_{1,67}\text{S}_7$ до $a = 10,175(2) \text{ \AA}$, $c = 6,063(1) \text{ \AA}$ для $\text{La}_3\text{Ga}_{1,67}\text{S}_7$. 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 $r\text{Ga}^{3+} = 0,62 \text{ \AA}$, $r\text{In}^{3+} = 0,81 \text{ \AA}$, $r\text{La}^{3+} = 1,016 \text{ \AA}$, $r\text{Pr}^{3+} = 1,013 \text{ \AA}$, $r\text{Ho}^{3+} = 0,89 \text{ \AA}$.

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 $\text{La}_3\text{In}_{1,67}\text{S}_7$, що, також, пояснюється приналежністю обмежуючих сполук до одного структурного типу $\text{Ce}_3\text{Al}_{1,67}\text{S}_7$.

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 побудований за результатами РФА (рис. 6). У системі зафіксоване існування нової

тернарної фази $\text{Er}_{3,36}\text{In}_{4,64}\text{S}_{12}$, 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 $a = 10,987(2) \text{ \AA}$, $b = 3,8664(7) \text{ \AA}$, $c = 21,174(4) \text{ \AA}$, $\beta = 96,66(2)^\circ$.

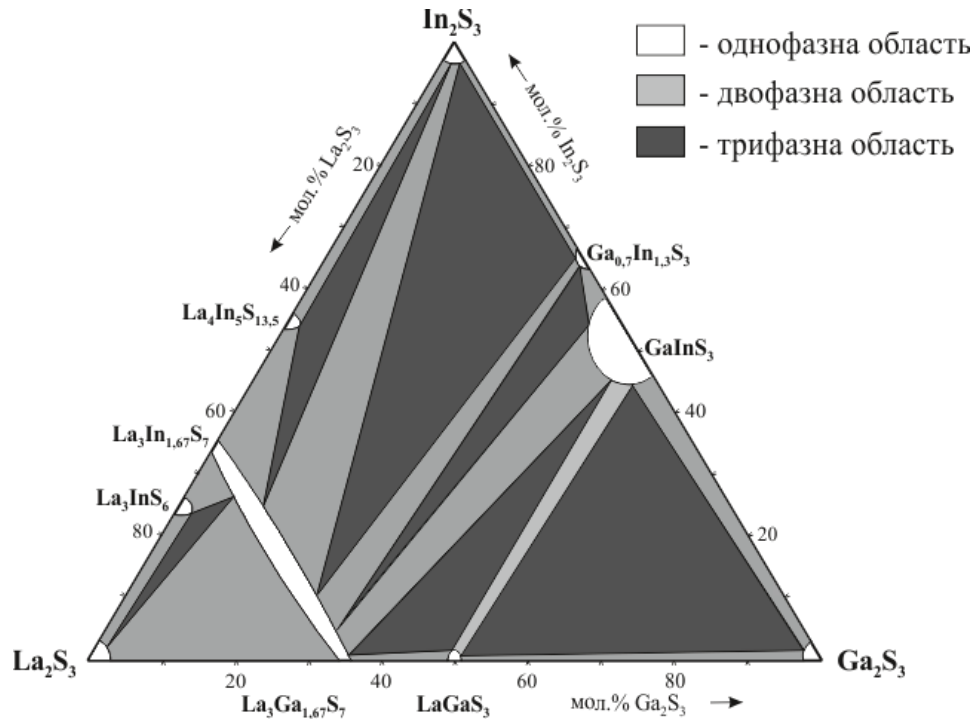


Рис. 5. Ізотермічний переріз квазіпотрійної системи $\text{Ga}_2\text{S}_3 - \text{In}_2\text{S}_3 - \text{La}_2\text{S}_3$ при 770 К.

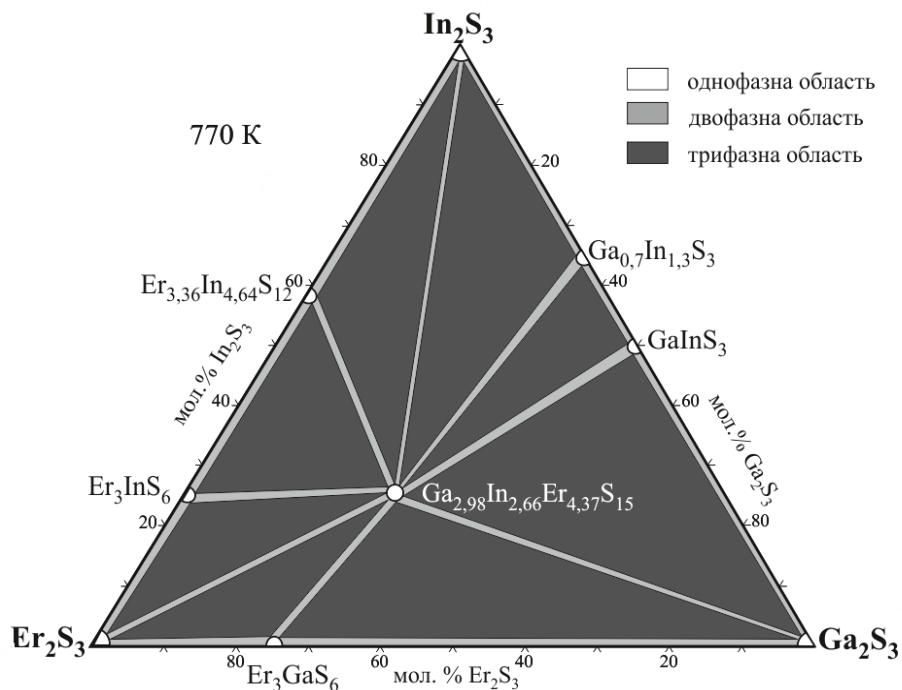


Рис. 6. Ізотермічний переріз квазіпотрійної системи $\text{Ga}_2\text{S}_3 - \text{In}_2\text{S}_3 - \text{Er}_2\text{S}_3$ при 770 К.

Також встановлено існування нової тетравної фази $\text{Ga}_{2,98}\text{In}_{2,66}\text{Er}_{4,37}\text{S}_{15}$, пр. гр. $C2/m$, $a = 23,5181(17) \text{ \AA}$, $b = 3,8064(3) \text{ \AA}$, $c = 12,5592(9) \text{ \AA}$, $\beta = 90,954(7)^\circ$. Розчинність на основі вихідних компонентів та тернарної сполуки не перевищує 2 мол.%. Ці однофазні області утворюють шістнадцять двофазних рівноваг, які обмежують вісім трифазних областей (рис. 6).

Склад нової тетравної фази $\text{Ga}_{2,98}\text{In}_{2,66}\text{Er}_{4,37}\text{S}_{15}$ 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.

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.

Аналіз hkl індексів рефлексів вказав на просторову групу симетрії $C2/m$, моноклінну сингонію, у якій проведено розшифровку та уточнення структури. Нижче представлені кристалохімічні характеристики та параметри атомів у структурі тетравних фаз $\text{Ga}_{2,78}\text{In}_{3,88}\text{Y}_{3,35}\text{S}_{15}$, $\text{Ga}_{2,98}\text{In}_{2,66}\text{Er}_{4,37}\text{S}_{15}$, $\text{Ga}_{3,37}\text{In}_{1,26}\text{Tm}_{5,37}\text{S}_{15}$, $\text{Ga}_{3,46}\text{In}_{1,58}\text{Yb}_{4,96}\text{S}_{15}$. Міжатомні відстані добре узгоджуються із сумами радіусів відповідних іонів. Елементарна комірка та координаційні многогранники атомів у структурі представлені на рис. 7 на прикладі Ербійвмісної сполуки. Для перевірки елементного складу монокристалів був проведений EDAX аналіз. Результати розрахунку кристалічних структур та елементного аналізу добре узгоджуються між собою.

Фаза складу $\text{Ga}_{2,78}\text{In}_{3,88}\text{Y}_{3,35}\text{S}_{15}$ (метод монокристалу) структурний тип власний, пр. гр. $C2/m$, $a = 23,4104(6) \text{ \AA}$, $b = 3,81242(12) \text{ \AA}$, $c = 12,5460(4) \text{ \AA}$, $\beta = 90,775(3)^\circ$, $R1 = 0,0162$; $wR2 = 0,0297$, $M1(4i) 0,09071(2) 0,5 0,42010(2)$, $U_{eqv} = 0,01336(11) \text{ \AA}^2$, $K3П = 0,619(3) \text{ Ga} + 0,381(3) \text{ In}$; $M2(4i) 0,36141(2) 0,5 0,32976(3)$, $U_{eqv} = 0,01304(12) \text{ \AA}^2$, $K3П = 0,770(3) \text{ Ga} + 0,230(3) \text{ In}$; $M3(4i) 0,20906(2) 0 0,23854(2)$, $U_{eqv} = 0,01363(9) \text{ \AA}^2$, $K3П = 0,885(5) \text{ In} + 0,115(5) \text{ Y}$; $M4(4i) 0,01826(2) 0 0,15255(2)$, $U_{eqv} = 0,01366(10) \text{ \AA}^2$, $K3П = 0,442(4) \text{ In} + 0,558(4) \text{ Y}$; $Y3(4i) 0,33804(2) 0 0,04546(3)$, $U_{eqv} = 0,01393(10) \text{ \AA}^2$, $K3П = 1$; $S1(2b) 0 0,5 0$, $U_{eqv} = 0,0263(3) \text{ \AA}^2$, $K3П = 1$; $S2(4i) 0,01719(4) 0,5 0,29392(7)$, $U_{eqv} = 0,0174(2) \text{ \AA}^2$, $K3П = 1$; $S3(4i) 0,07149(4) 0 0,10145(7)$, $U_{eqv} = 0,01268(18) \text{ \AA}^2$, $K3П = 1$; $S4(4i) 0,12805(3) 0 0,52919(7)$, $U_{eqv} = 0,01751(19) \text{ \AA}^2$, $K3П = 1$; $S5(4i) 0,18435(4) 0,5 0,36496(7)$, $U_{eqv} = 0,01562(19) \text{ \AA}^2$, $K3П = 1$; $S6(4i) 0,25482(3) 0,5 0,10938(7)$, $U_{eqv} = 0,01140(18) \text{ \AA}^2$, $K3П = 1$; $S7(4i) 0,40114(3) 0,5 0,16279(7)$, $U_{eqv} = 0,01363(18) \text{ \AA}^2$, $K3П = 1$; $S8(4i) 0,30653(4) 0 0,35121(8)$, $U_{eqv} = 0,0204(2) \text{ \AA}^2$, $K3П = 1$.

Фаза складу $\text{Ga}_{2,98}\text{In}_{2,66}\text{Er}_{4,37}\text{S}_{15}$ (метод монокристалу) структурний тип власний, пр. гр. $C2/m$, $a = 23,5181(17) \text{ \AA}$, $b = 3,8064(3) \text{ \AA}$, $c = 12,5592(9) \text{ \AA}$, $\beta = 90,954(7)^\circ$, $R1 = 0,0380$, $wR2 = 0,0611$, $M1(4i) 0,09099(6) 0,5 0,42281(11)$, $U_{eqv} = 0,0132(5) \text{ \AA}^2$, $K3П = 0,672(14) \text{ Ga} + 0,328(14) \text{ In}$; $M2(4i) 0,36153(6) 0,5 0,32885(12)$, $U_{eqv} = 0,0133(6) \text{ \AA}^2$, $K3П = 0,817(15) \text{ Ga} + 0,183(15) \text{ In}$; $M3(4i) 0,01741(3) 0 0,23841(8)$, $U_{eqv} = 0,0136(4) \text{ \AA}^2$, $K3П = 0,675(12) \text{ In} + 0,325(12) \text{ Er}$; $M4(4i) 0,20952(4) 0 0,15119(6)$, $U_{eqv} = 0,0112(3) \text{ \AA}^2$, $K3П = 0,143(12) \text{ In} + 0,857(12) \text{ Er}$; $Er(4i) 0,33715(3) 0 0,04489(6)$, $U_{eqv} = 0,0127(2) \text{ \AA}^2$, $K3П = 1$; $S1(2b) 0 0,5 0$, $U_{eqv} =$

0,0184(13) Å², КЗП = 1; S2 (4i) 0,01893(17) 0,5 0,2954(3), $U_{eqv} = 0,0173(9)$ Å², КЗП = 1; S3 (4i) 0,12839(14) 0 0,0991(3), $U_{eqv} = 0,0135(8)$ Å², КЗП = 1; S4 (4i) 0,07141(16) 0 0,5307(3), $U_{eqv} = 0,0176(9)$ Å², КЗП = 1; S5 (4i) 0,18365(16) 0,5 0,3663(3), $U_{eqv} = 0,0165(9)$ Å², КЗП = 1; S6 (4i) 0,25547(14) 0,5 0,1089(3), $U_{eqv} = 0,0096(8)$ Å², КЗП = 1; S7 (4i) 0,40001(15) 0,5 0,1624(3), $U_{eqv} = 0,0138(8)$ Å², КЗП = 1; S8 (4i) 0,30736(16) 0 0,3504(3), $U_{eqv} = 0,0189(9)$ Å², КЗП = 1.

Фаза складу Ga_{3,37}In_{1,26}Tm_{5,37}S₁₅ (метод монокристалу) структурний тип власний, пр. гр. C2/m, $a = 23,5474(8)$ Å, $b = 3,78634(15)$ Å, $c = 12,5164(4)$ Å, $\beta = 90,988(3)^\circ$, $R1 = 0,0156$, $wR2 = 0,0307$, M1 (4i) 0,09059(2) 0,5 0,42346(3), $U_{eqv} = 0,01172(14)$ Å², КЗП = 0,782(4) Ga + 0,218(4) In; M2 (4i) 0,36244(2) 0,5 0,33014(3), $U_{eqv} = 0,01014(15)$ Å², КЗП = 0,905(4) Ga + 0,095(4) In; M3 (4i) 0,21032(2) 0 0,23832(2), $U_{eqv} = 0,01014(7)$ Å², КЗП = 0,317(3) In + 0,683(3) Tm; Tm2 (4i) 0,01730(2) 0 0,15115(2), $U_{eqv} = 0,00895(5)$ Å², КЗП = 1; Tm3 (4i) 0,33776(2) 0 0,04507(2), $U_{eqv} = 0,00955(5)$ Å², КЗП = 1; S1 (2b) 0 0,5 0, $U_{eqv} = 0,0130(3)$ Å², КЗП = 1; S2 (4i) 0,01993(5) 0,5 0,29591(8), $U_{eqv} = 0,0133(2)$ Å², КЗП = 1; S3 (4i) 0,12767(4) 0 0,09746(8), $U_{eqv} = 0,00935(19)$ Å², КЗП = 1; S4 (4i) 0,07127(4) 0 0,53006(8), $U_{eqv} = 0,0126(2)$ Å², КЗП = 1; S5 (4i) 0,18178(5) 0,5 0,36820(9), $U_{eqv} = 0,0142(2)$ Å², КЗП = 1; S6 (4i) 0,25633(4) 0,5 0,10919(8), $U_{eqv} = 0,00809(18)$ Å², КЗП = 1; S7 (4i) 0,40010(4) 0,5 0,16345(8), $U_{eqv} = 0,00941(19)$ Å², КЗП = 1; S8 (4i) 0,30868(5) 0 0,35085(9), $U_{eqv} = 0,0147(2)$ Å², КЗП = 1.

Кристалохімічні складі усіх чотирьох нових тетрарних фаз також можна подати у вигляді загальних формул Ga_{2(2-x)}In_{2(1+x-y+z)}Y(Er,Yb)_{2(2+y-z)}S₁₅, Ga_{2(2-x)}In_{2(1+x-y+z)}Tm_{2(2+y)}S₁₅ (де x – сумарне значення зайнятості позицій In1, In2; y – значення зайнятості РЗМ; z – значення зайнятості In4).

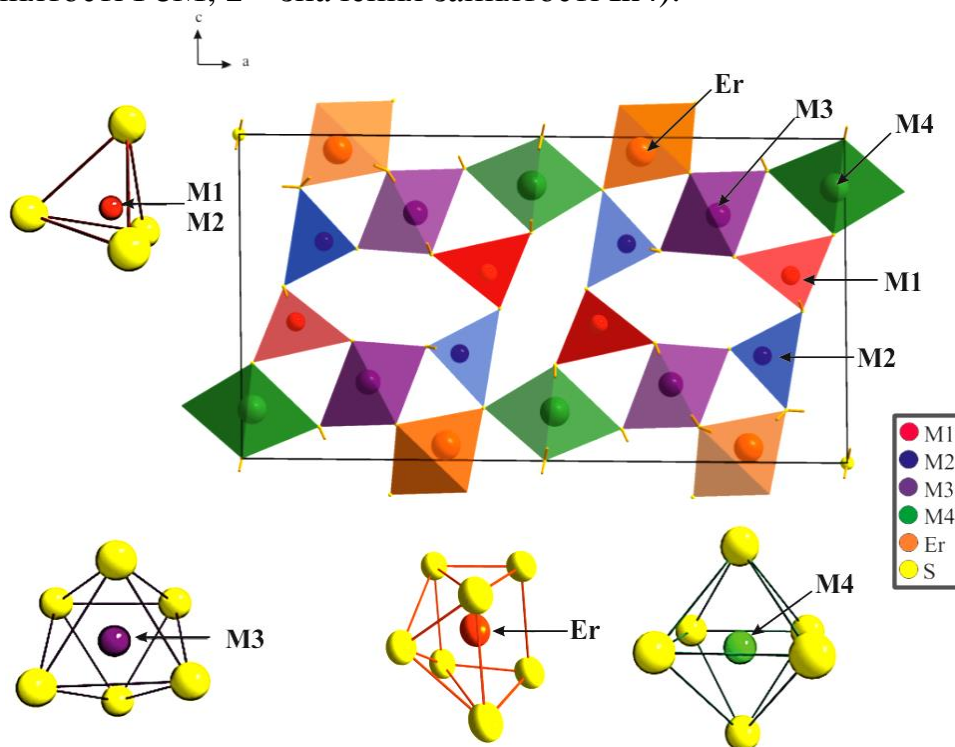


Рис. 7. Елементарна комірка та координаційні многогранники у структурі Ga_{2,98}In_{2,66}Er_{4,37}S₁₅.

Фаза складу $\text{Ga}_{3,46}\text{In}_{1,58}\text{Yb}_{4,96}\text{S}_{15}$ (метод монокристалу) структурний тип власний, пр. гр. $C2/m$, $a = 23,4427(7) \text{ \AA}$, $b = 3,77641(8) \text{ \AA}$, $c = 12,4970(3) \text{ \AA}$, $\beta = 90,970(2)^\circ$, $R1 = 0,0156$, $wR2 = 0,0268$, $M1 (4i) 0,09051(2) 0,5 0,42260(3)$, $U_{\text{екв}} = 0,01125(11) \text{ \AA}^2$, $K3П = 0,818(4) \text{ Ga} + 0,182(4) \text{ In}$; $M2 (4i) 0,36213(2) 0,5 0,33005(3)$, $U_{\text{екв}} = 0,01051(12) \text{ \AA}^2$, $K3П = 0,910(4) \text{ Ga} + 0,090(4) \text{ In}$; $M3 (4i) 0,21024(2) 0 0,23795(2)$, $U_{\text{екв}} = 0,01051(6) \text{ \AA}^2$, $K3П = 0,438(3) \text{ In} + 0,562(3) \text{ Yb}$; $M4 (4i) 0,01715(2) 0 0,15082(2)$, $U_{\text{екв}} = 0,00871(5) \text{ \AA}^2$, $K3П = 0,080(3) \text{ In} + 0,920(3) \text{ Yb}$; $\text{Yb3} (4i) 0,33765(2) 0 0,04453(2)$, $U_{\text{екв}} = 0,01007(4) \text{ \AA}^2$, $K3П = 1$; $S1 (2b) 0 0,5 0$, $U_{\text{екв}} = 0,0137(2) \text{ \AA}^2$, $S2 (4i) 0,01952(4) 0,5 0,29531(7)$, $U_{\text{екв}} = 0,01332(17) \text{ \AA}^2$, $K3П = 1$; $S3 (4i) 0,12773(4) 0 0,09793(7)$, $U_{\text{екв}} = 0,00969(15) \text{ \AA}^2$, $K3П = 1$; $S4 (4i) 0,07132(4) 0 0,52958(7)$, $U_{\text{екв}} = 0,01285(17) \text{ \AA}^2$, $K3П = 1$; $S5 (4i) 0,18197(4) 0,5 0,36753(7)$, $U_{\text{екв}} = 0,01410(17) \text{ \AA}^2$, $K3П = 1$; $S6 (4i) 0,25620(4) 0,5 0,10872(7)$, $U_{\text{екв}} = 0,00860(15) \text{ \AA}^2$, $K3П = 1$; $S7 (4i) 0,39997(4) 0,5 0,16296(7)$, $U_{\text{екв}} = 0,00995(16) \text{ \AA}^2$, $K3П = 1$; $S8 (4i) 0,30800(4) 0 0,35152(8)$, $U_{\text{екв}} = 0,01450(18) \text{ \AA}^2$, $K3П = 1$.

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

Спершу системи утворені сульфідами Ga(III) , La(III) та $\text{A}^{\text{I}}\text{Y}$ ($\text{A}^{\text{I}} - \text{Cu, Ag; Y} - \text{Br, I}$) були досліджені в рівноважному стані.

Ізотермічний переріз системи $\text{Ga}_2\text{S}_3 - \text{La}_2\text{S}_3 - \text{CuI}$ при 770 К побудовано за результатами РФА (рис. 8). У системі встановлено існування нової тетрарної сполуки $\text{CuGa}_2\text{S}_3\text{I}$, для якої методом порошку була порахована кристалічна структура (див. далі). Встановлені двохфазні рівноваги $\text{CuGa}_2\text{S}_3\text{I} - \text{LaGaS}_3$, $\text{CuGa}_2\text{S}_3\text{I} - \text{La}_3\text{Ga}_{1,67}\text{S}_7$, $\text{CuGa}_2\text{S}_3\text{I} - \text{La}_2\text{S}_3$, які є триангулюючими і ділять квазіпотрійну систему на чотири підсистеми $\text{CuGa}_2\text{S}_3\text{I} - \text{Ga}_2\text{S}_3 - \text{LaGaS}_3$, $\text{CuGa}_2\text{S}_3\text{I} - \text{LaGaS}_3 - \text{La}_3\text{Ga}_{1,67}\text{S}_7$, $\text{CuGa}_2\text{S}_3\text{I} - \text{La}_2\text{S}_3 - \text{La}_3\text{Ga}_{1,67}\text{S}_7$, $\text{CuGa}_2\text{S}_3\text{I} - \text{La}_2\text{S}_3 - \text{CuI}$.

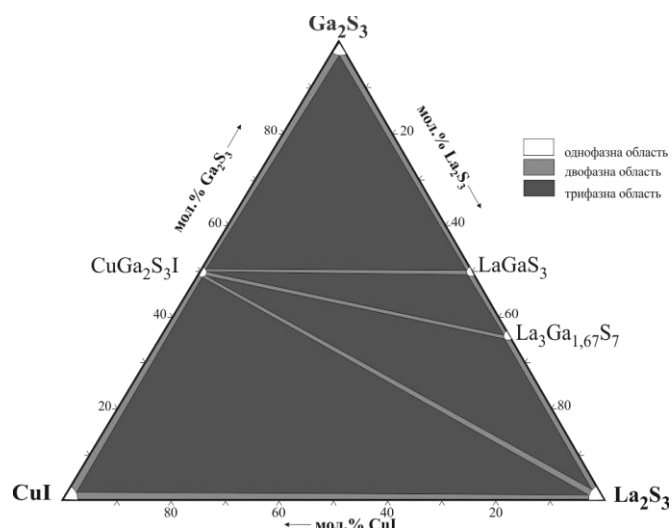


Рис. 8. Ізотермічний переріз системи $\text{Ga}_2\text{S}_3 - \text{La}_2\text{S}_3 - \text{CuI}$ при 770 К.

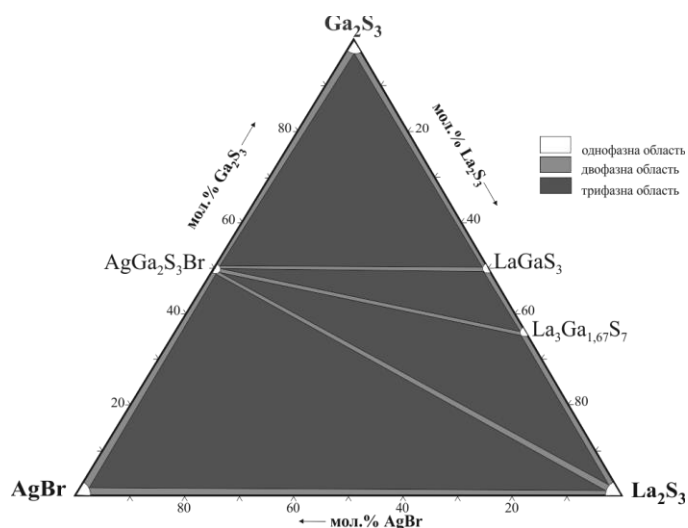


Рис. 9. Ізотермічний переріз системи $\text{Ga}_2\text{S}_3 - \text{La}_2\text{S}_3 - \text{AgBr}$ при 670 К.

Ізотермічний переріз системи $\text{Ga}_2\text{S}_3 - \text{La}_2\text{S}_3 - \text{AgBr}$ при 670 К. За результатами РФА побудовано ізотермічний переріз системи $\text{Ga}_2\text{S}_3 - \text{La}_2\text{S}_3 - \text{AgBr}$ при 670 К (рис. 9). Встановлено утворення нової тетрарної сполуки $\text{AgGa}_2\text{S}_3\text{Br}$, яка

була проіндексована в тетрагональній сингонії, але для якої структура не була поражена через якість дифрактограми. Двохфазні рівноваги між сполуками $\text{AgGa}_2\text{S}_3\text{Br} - \text{LaGaS}_3$, $\text{AgGa}_2\text{S}_3\text{Br} - \text{La}_3\text{Ga}_{1,67}\text{S}_7$, $\text{AgGa}_2\text{S}_3\text{Br} - \text{La}_2\text{S}_3$ є триангулюючими і ділять квазіпотрійну систему на підсистеми $\text{AgGa}_2\text{S}_3\text{Br} - \text{Ga}_2\text{S}_3 - \text{LaGaS}_3$, $\text{AgGa}_2\text{S}_3\text{Br} - \text{LaGaS}_3 - \text{La}_3\text{Ga}_{1,67}\text{S}_7$, $\text{AgGa}_2\text{S}_3\text{Br} - \text{La}_2\text{S}_3 - \text{La}_3\text{Ga}_{1,67}\text{S}_7$, $\text{AgGa}_2\text{S}_3\text{Br} - \text{La}_2\text{S}_3 - \text{AgBr}$.

Кристалічна структура сполук $\text{A}^{\text{I}}\text{Ga}_2\text{X}_3\text{Y}$ ($\text{A}^{\text{I}} - \text{Cu, Ag}$; $\text{X} - \text{S, Se}$; $\text{Y} - \text{Cl, Br, I}$) досліджена методом порошку. 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. Кристалохімічні характеристики та параметри атомів представлені нижче.

В сполуках атоми Купруму (Аргентуму) наполовину займають два положення 2b, 2d. Катіони Галію статистично знаходяться в тих же положеннях, що і Купрум (Аргентум), заповнюючи їх на 20 % і утворюючи суміші M1, M2. Власні положення Галію залишаються частково вакантними через заповненість на 80 %. Ga при цьому займає дві правильні системи точок 2a і 2c. Елементарна комірка та координаційні многогранники атомів у структурах сполук $\text{CuGa}_2\text{S}_3\text{I}$, $\text{CuGa}_2\text{Se}_3\text{I}$, $\text{AgGa}_2\text{Se}_3\text{Cl}$, $\text{AgGa}_2\text{Se}_3\text{Br}$ представлені на рис. 10.

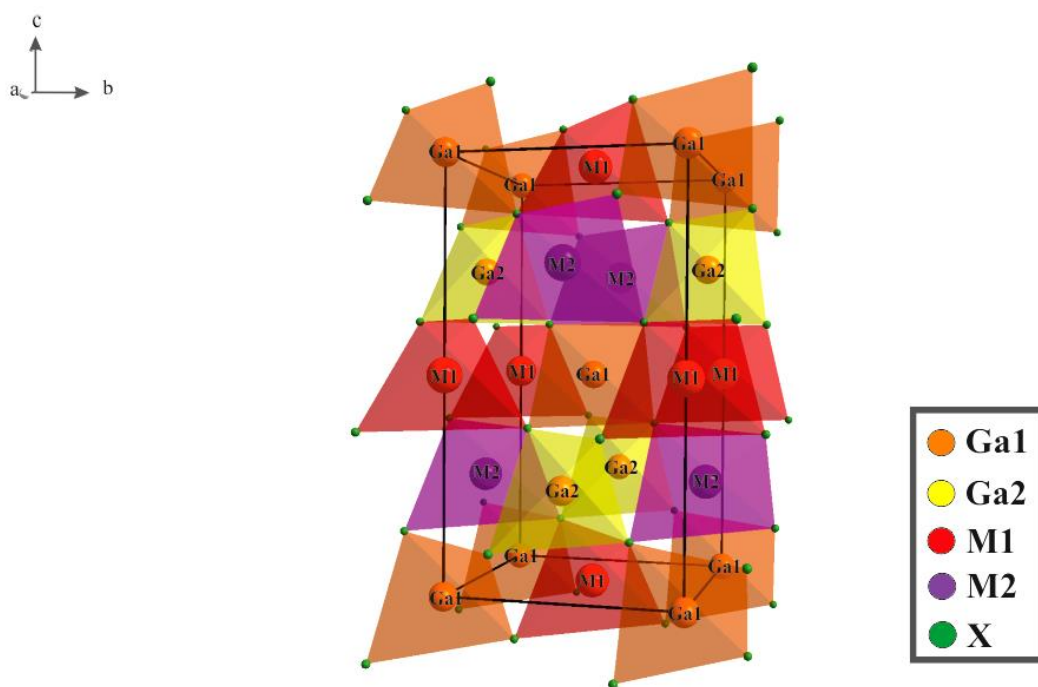


Рис. 10. Елементарна комірка та координаційні многогранники атомів Ga та статистичних сумішей M1 і M2 у структурі сполук $\text{Cu}(\text{Ag})\text{Ga}_2\text{S}(\text{Se})_3\text{I}(\text{Cl, Br})$.

Сполука $\text{CuGa}_2\text{S}_3\text{I}$ (метод порошку): структурний тип $\text{CuIn}_2\text{Te}_3\text{Cl}$, пр. гр. $I-4$, $a = 3,311(2) \text{ \AA}$, $c = 10,4411(5) \text{ \AA}$, $R_I = 0,0505$, $R_p = 0,1927$, параметри атомів: Ga1 (2a) 0 0 0, $B_{\text{изом.}} = 1,7(6) \text{ \AA}^2$, КЗП = 0,8; Ga2 (2c) 0 0,5 0,25, $B_{\text{изом.}} = 2,4(5) \text{ \AA}^2$, КЗП = 0,8; M1 (2b) 0 0 0,5, $B_{\text{изом.}} = 1,3(6) \text{ \AA}^2$, КЗП = 0,5 Cu + 0,2 Ga; M2 (2d) 0 0,5, 0,75, $B_{\text{изом.}} = 1,2(5) \text{ \AA}^2$, КЗП = 0,5 Cu + 0,2 Ga; X (8g) 0,255(2) 0,2665(13) 0,1202(4), $B_{\text{изом.}} = 1,0(2) \text{ \AA}^2$, КЗП = 0,75 S + 0,25 I.

Сполука $\text{CuGa}_2\text{Se}_3\text{I}$ (метод порошку): структурний тип $\text{CuIn}_2\text{Te}_3\text{Cl}$, пр. гр. $I-4$, $a = 5,5821(3) \text{ \AA}$, $c = 10,981(2) \text{ \AA}$, $R_I = 0,0555$, $R_p = 0,2634$, параметри атомів: Ga1 (2a) 0 0 0, $B_{\text{изом.}} = 0,87(6) \text{ \AA}^2$, КЗП = 0,8; Ga2 (2c) 0 0,5 0,25, $B_{\text{изом.}} = 0,86(6) \text{ \AA}^2$, КЗП = 0,8; M1 (2b) 0 0 0,5, $B_{\text{изом.}} = 0,85(6) \text{ \AA}^2$, КЗП = 0,5 Cu + 0,2 Ga; M2 (2d) 0 0,5 0,75, $B_{\text{изом.}} = 0,86(6) \text{ \AA}^2$, КЗП = 0,5 Cu + 0,2 Ga; X (8g) 0,240(3) 0,260(4) 0,1209(5), $B_{\text{изом.}} = 1,38(5) \text{ \AA}^2$, КЗП = 0,75 Se + 0,25 I.

Сполука $\text{AgGa}_2\text{Se}_3\text{Cl}$ (метод порошку): структурний тип $\text{CuIn}_2\text{Te}_3\text{Cl}$, пр. гр. $I-4$, $a = 5,9789(3) \text{ \AA}$, $c = 10,8592(7) \text{ \AA}$, $R_I = 0,0932$, $R_p = 0,2028$, Ga1 (2a) 0 0 0, $B_{\text{изом.}} = 0,4(4) \text{ \AA}^2$, КЗП = 0,8; Ga2 (2c) 0 0,5 0,25, $B_{\text{изом.}} = 1,1(5) \text{ \AA}^2$, КЗП = 0,8; M1 (2b) 0 0 0,5, $B_{\text{изом.}} = 1,7(8) \text{ \AA}^2$, КЗП = 0,5 Ag + 0,2 Ga; M2 (2d) 0 0,5 0,75, $B_{\text{изом.}} = 0,4(4) \text{ \AA}^2$, КЗП = 0,5 Ag + 0,2 Ga; X (8g) 0,2161(15) 0,270(3) 0,1236(10), $B_{\text{изом.}} = 2,4(2) \text{ \AA}^2$, КЗП = 0,75 Se + 0,25 Cl.

Сполука $\text{AgGa}_2\text{Se}_3\text{Br}$ (метод порошку): структурний тип $\text{CuIn}_2\text{Te}_3\text{Cl}$, пр. гр. $I-4$, $a = 5,9767(3) \text{ \AA}$, $c = 10,8558(7) \text{ \AA}$, $R_I = 0,0698$, $R_p = 0,2303$, Ga1 (2a) 0 0 0, $B_{\text{изом.}} = 0,85(7) \text{ \AA}^2$, КЗП = 0,8; Ga2 (2c) 0 0,5 0,25, $B_{\text{изом.}} = 0,79(7) \text{ \AA}^2$, КЗП = 0,8; M1 (2b) 0 0 0,5, $B_{\text{изом.}} = 0,93(7) \text{ \AA}^2$, КЗП = 0,5 Ag + 0,2 Ga; M2 (2d) 0 0,5 0,75, $B_{\text{изом.}} = 0,72(7) \text{ \AA}^2$, КЗП = 0,5 Ag + 0,2 Ga; X (8g) 0,2169(12) 0,260(4) 0,1270(12), $B_{\text{изом.}} = 1,17(6) \text{ \AA}^2$, КЗП = 0,75 Se + 0,25 Br.

Склоутворення в системах $\text{Ga}_2\text{S}_3 - \text{La}_2\text{S}_3 - \text{A}^1\text{Y}$ ($\text{A}^1 - \text{Cu, Ag}$; $\text{Y} - \text{Cl, Br, I}$) та властивості утворених стекл

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

Склоутворення в системах $\text{Ga}_2\text{S}_3 - \text{La}_{1,8}\text{Pr}_{0,2}\text{S}_3 - \text{CuI}$, $\text{Ga}_2\text{S}_3 - \text{La}_2\text{S}_3 - \text{AgBr}$

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.% CuI (рис. 11). За результатами ДТА були зафіксовані температури склування (T_g), кристалізації (T_c), плавлення (T_m) і обчислені $T_{gr} = T_g/T_m$ та константа Грубі $K_G = (T_c - T_g)/(T_m - T_c)$. Зразки стекл 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 (0,164-0,409) і невелику різницю між температурами кристалізації і склування, в порівнянні з системами, до складу яких входять такі сильні склоутворювачі як GeS_2 , GeSe_2 .

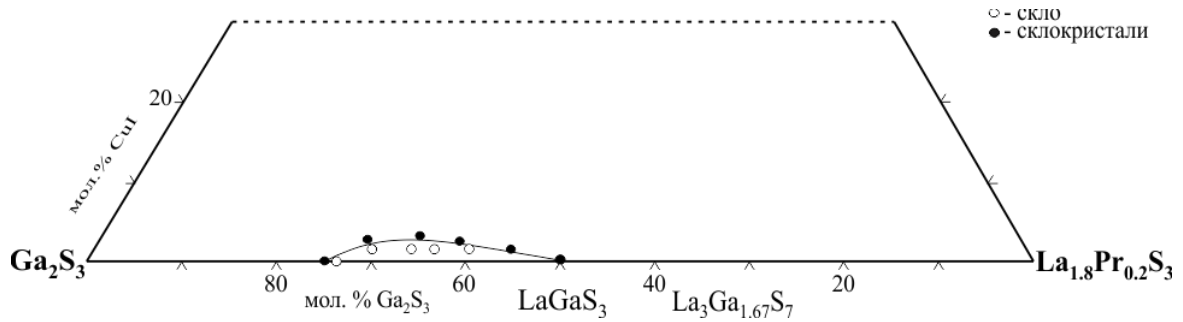


Рис. 11. Область склоутворення в системі $\text{Ga}_2\text{S}_3 - \text{La}_{1.8}\text{Pr}_{0.2}\text{S}_3 - \text{CuI}$.

За результатами РФА встановлена область **склоутворення в системі $\text{Ga}_2\text{S}_3 - \text{La}_2\text{S}_3 - \text{AgBr}$** (рис. 12), яка знаходиться в межах 50-75 мол. % Ga_2S_3 по перерізу $\text{Ga}_2\text{S}_3 - \text{La}_2\text{S}_3$ та простягаються всередину концентраційного трикутника на 5 мол. % AgBr . Для стекол $\text{Ga}_2\text{S}_3 - \text{La}_2\text{S}_3 - \text{AgBr}$ константа Грубі T_G змінюється в межах 0,233-0,305.

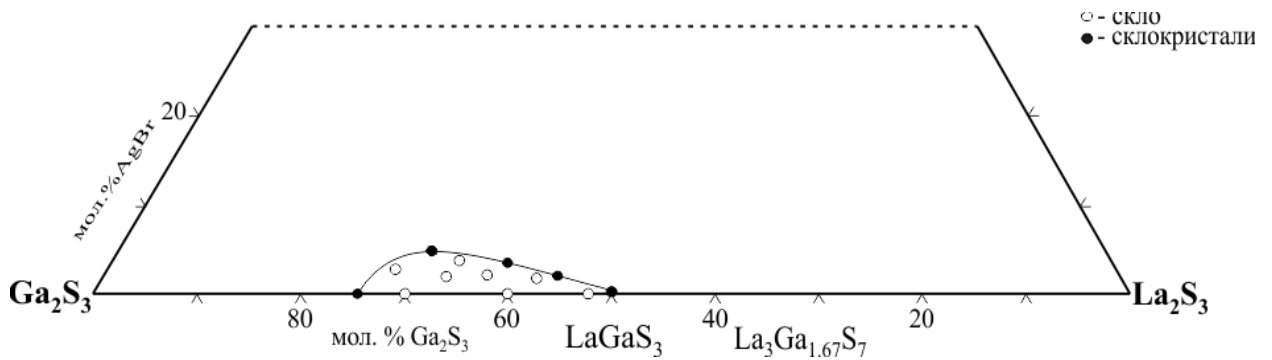


Рис. 12. Область склоутворення в системі $\text{Ga}_2\text{S}_3 - \text{La}_2\text{S}_3 - \text{AgBr}$.

Оптичні властивості стекол систем $\text{Ga}_2\text{S}_3 - \text{La}_2\text{S}_3 - \text{AgY}$ ($Y - \text{Cl, I}$) з додаванням Er_2S_3 .

За кімнатної температури досліджено спектри оптичного поглинання стекол систем $\text{Ga}_2\text{S}_3 - \text{La}_2\text{S}_3 - \text{AgCl(I)}$ складів: 66% $\text{Ga}_2\text{S}_3 - 30\% \text{La}_2\text{S}_3 - 4\% \text{AgCl}$; 65% $\text{Ga}_2\text{S}_3 - 30\% \text{La}_2\text{S}_3 - 1\% \text{Er}_2\text{S}_3 - 4\% \text{AgCl}$; 63% $\text{Ga}_2\text{S}_3 - 30\% \text{La}_2\text{S}_3 - 3\% \text{Er}_2\text{S}_3 - 4\% \text{AgCl}$ та 67% $\text{Ga}_2\text{S}_3 - 30\% \text{La}_2\text{S}_3 - 3\% \text{AgI}$; 66,25% $\text{Ga}_2\text{S}_3 - 30\% \text{La}_2\text{S}_3 - 0,75\% \text{Er}_2\text{S}_3 - 3\% \text{AgI}$; 65,5% $\text{Ga}_2\text{S}_3 - 30\% \text{La}_2\text{S}_3 - 1,5\% \text{Er}_2\text{S}_3 - 3\% \text{AgI}$; в діапазоні 4000-10500 Å (рис. 13, 14). Вони показують, що стекла є прозорими у видимому діапазоні і містять вузькі смуги поглинання в зразках з Ербієм. 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 Er^{3+} іонів. Крім того, в зразках, в яких введено AgCl , інтенсивність максимумів поглинання вища ніж для тих, що містять AgI . Це обумовлено тим, що більша кількість іонів ербію перейшла у збуджений стан в зразках, які містять компоненту AgCl у порівнянні із стеклами, в яких введено AgI , оскільки в них введена вища концентрація Er_2S_3 . При збільшенні вмісту цієї компоненти для обох систем дещо зростає коефіцієнт поглинання.

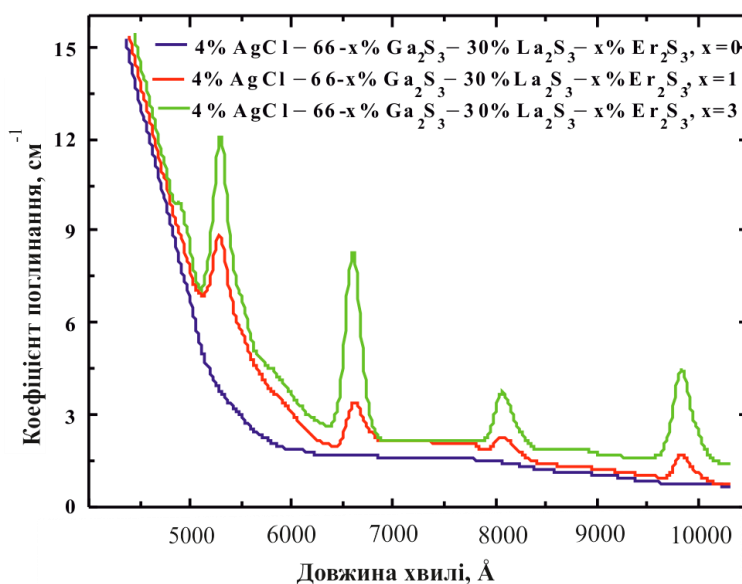


Рис. 13. Спектри поглинання стекол $\text{Ga}_2\text{S}_3 - \text{La}_2\text{S}_3 - \text{AgCl}$ з додаванням Er_2S_3 .

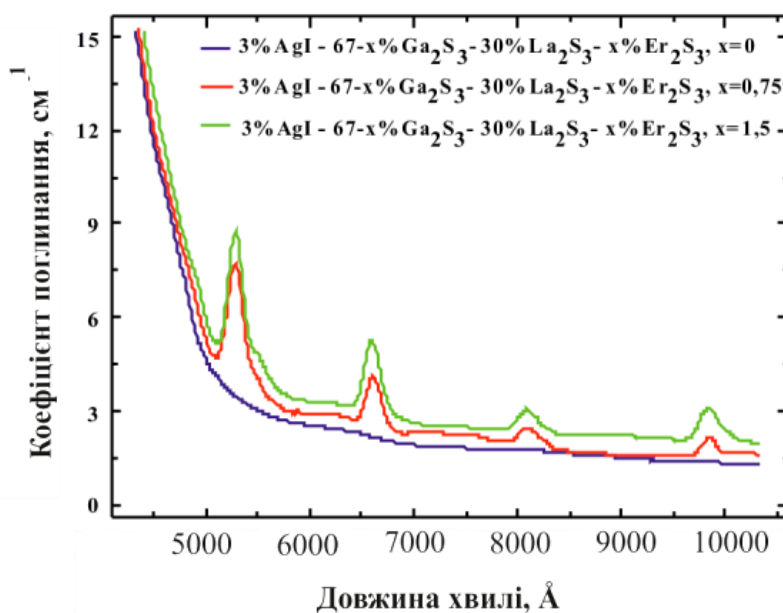


Рис. 14. Спектри поглинання стекол системи $\text{Ga}_2\text{S}_3 - \text{La}_2\text{S}_3 - \text{Er}_2\text{S}_3 - \text{AgI}$ з додаванням Er_2S_3 .

Отже, при додаванні AgCl(I) збільшується прозорість стекол у видимому і близькому інфрачервоному діапазоні. Це важливо для застосування халькогенгалогенідних стекол в якості матеріалів для активних та пасивних середовищ лазерної техніки, оптичних підсилювачів, оптоволоконних мереж.

У *п'ятому розділі* проведено аналіз особливостей взаємодії компонентів у системах на основі сполук $\text{A}^{\text{I}}_2\text{X}$, $\text{B}^{\text{III}}_2\text{X}_3$, $\text{P}_3\text{M}_2\text{X}_3$, $\text{A}^{\text{I}}\text{Y}$ ($\text{A}^{\text{I}} - \text{Cu, Ag}$; $\text{B}^{\text{III}} - \text{Ga, In}$; $\text{P}_3\text{M} - \text{Y, La, Pr, Ho, Er, Tm, Yb}$; $\text{X} - \text{S, Se}$; $\text{Y} - \text{Cl, Br, I}$) та споріднених.

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.

У ролі досліджуваних тетрарних систем був обраний змішаний двоханіонний халькогенгалогенідний тип $A^I - B^{III} - X^{VI} - Y^{VII}$, де $A^I - Cu, Ag$; $B^{III} - Ga, In$; $X^{VI} - S, Se, Te$; $Y^{VII} - Cl, Br, I$, де можливе утворення 36 систем з різною комбінацією елементів. Для дослідження були обрані системи $Cu - In - S(Se) - I$, а саме квазіпотрійні системи $Cu_2S(Se) - In_2S(Se)_3 - CuI$. Цей вибір викликаний наявністю 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 результати досліджень цих систем (рис. 1–4) можна відмітити відсутність тетрарних сполук в області концентраційного трикутника. Хоча на бічних сторонах $In_2S(Se)_3 - CuI$ досліджуваних систем утворюються сполуки $CuIn_2S(Se)_3I$. Особливо значна область гомогенності існує на основі $CuIn_2Se_3I$ протяжністю більше 15 мол.% в системі $CuI - In_2Se_3$ і до 10 мол.% в глибину концентраційного трикутника $Cu_2Se - In_2Se_3 - CuI$.

Структуру халькогенгалогенідів типу $A^IB^{III}_2X^{VI}_3Y^{VII}$, до якої належать $CuIn_2S(Se)_3I$, 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. Халькогенгалогеніди типу $A^IB^{III}_2X^{VI}_3Y^{VII}$ відносяться до катіоннодефектних напівпровідників зі співвідношенням катіонів до аніонів 3:4, валентною електронною концентрацією, $VEC = 4,571$. Всі координаційні многогранники в досліджуваних структурах сполук типу $A^IB^{III}_2X^{VI}_3Y^{VII}$ є тетраедрами. Міжатомні відстані $M-4An$, де 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 ($rS^{2-} = 1,84 \text{ \AA}$, $rSe^{2-} = 1,91 \text{ \AA}$, $rTe^{2-} = 2,11 \text{ \AA}$, $rCl^- = 1,81 \text{ \AA}$, $rBr^- = 1,96 \text{ \AA}$, $rI^- = 2,20 \text{ \AA}$). Ці зміни, також, впливають на зміни параметрів елементарних комірок у цих структурах. При переході $S \rightarrow Se \rightarrow Te$ параметри елементарних комірок збільшуються відповідно до розміру присутнього халькогену в структурі, хоча при переході $Cl \rightarrow Br \rightarrow I$ така закономірність не завжди прослідковується.

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, 6), слід відмітити, що в системі з лантаном тетрарні фази не були знайдені (наявні неперервні ряди твердих розчинів), на відміну від Er -вмісної системи. Хоча La і Er є лантаноїдами, але за властивостями відносяться до різних підгруп (церієва та ітрієва, відповідно). Замінюючи Er на Y, Tm, Yb (метали належать до ітрієвої підгрупи) були отримані ізоструктурні тетрарні фази: $Ga_{2,78}In_{3,88}Y_{3,35}S_{15}$, $Ga_{2,98}In_{2,66}Er_{4,37}S_{15}$, $Ga_{3,37}In_{1,26}Tm_{5,37}S_{15}$, $Ga_{3,46}In_{1,58}Yb_{4,96}S_{15}$.

В попередніх дослідженнях проведених на кафедрі хімії та технологій ВНУ і поданих в дисертаційних роботах Данилюк І.В. та Тищенко П.В. було встановлене існування областей склування в системі $La_2S_3 - Ga_2S_3 - Er_2S_3$, яка знаходиться в межах 50–75 мол.% Ga_2S_3 та простягається всередину концентраційного трикутника на 3 мол.% Er_2S_3 та в системах $La_2S_3 - Ga_2S_3 - AgCl(I)$, які знаходяться в тих самих

концентраційних межах по перерізу $\text{La}_2\text{S}_3 - \text{Ga}_2\text{S}_3$ та поширюються всередину концентраційного трикутника до 6 мол.% AgCl(I) . Також нами встановлена область склоутворення в системі $\text{Ga}_2\text{S}_3 - \text{La}_2\text{S}_3 - \text{AgBr}$, що простягається всередину концентраційного трикутника на 5 мол.% AgBr (рис. 12). Як бачимо, введення в склад аргентум галогеніду збільшує область склування вдвічі (для 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 в той час як для стекол $\text{Ga}_2\text{S}_3 - \text{La}_2\text{S}_3 - \text{AgCl}$ T_G змінюється в межах 0,049-0,129, для $\text{Ga}_2\text{S}_3 - \text{La}_2\text{S}_3 - \text{AgI}$ T_G змінюється в межах 0,139-0,287.

За результатами дисертаційних робіт Данилюк І.В. та Тищенко П.В. встановлено, що введення Ербію призводить до виникнення інтенсивних смуг фотолюмінесценції, пов'язаних із внутріцентричними переходами в 4f-оболонці Er^{3+} а також сприяє утворенню мікро- та нанонеоднорідностей в стеклах. 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 у нелінійній оптиці і т.д.

ВИСНОВКИ

1. За результатами ДТА, РФА сплавів квазіпотрійних систем $\text{Cu}_2\text{S(Se)} - \text{In}_2\text{S(Se)}_3 - \text{CuI}$ вперше побудовано 6 діаграм стану, 8 політермічних перерізів, ізотермічні перерізи систем $\text{Cu}_2\text{S(Se)} - \text{In}_2\text{S(Se)}_3 - \text{CuI}$ (770 K) та їх проекції поверхонь ліквідусу на концентраційний трикутник. Вперше визначені області первинної кристалізації бінарних, тернарних та тетрарних сполук $\text{CuIn}_2\text{S(Se)}_3\text{I}$ (загальної формули $A^{\text{I}}B^{\text{III}}_2X^{\text{VI}}_3Y^{\text{VII}}$), характер моноваріантних та температури нонваріантних процесів в досліджених системах $\text{Cu}_2\text{S(Se)} - \text{In}_2\text{S(Se)}_3 - \text{CuI}$.
2. За результатами РФА вперше побудовані ізотермічні перерізи квазіпотрійних систем $\text{Ga}_2\text{S}_3 - \text{In}_2\text{S}_3 - \text{La(Er)}_2\text{S}_3$ 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 $\text{Ga}_{2(2-x)}\text{In}_{2(1+x-y+z)}\text{Y(Er,Yb)}_{2(2+y-z)}\text{S}_{15}$, $\text{Ga}_{2(2-x)}\text{In}_{2(1+x-y+z)}\text{Tm}_{2(2+y)}\text{S}_{15}$ (де x – сумарне значення зайнятості позицій In_1, In_2 ; y – значення зайнятості РЗМ; z – значення зайнятості In_4). Фази кристалізуються у моноклінній сингонії, пр. гр. $C2/m$, у власному структурному типі. Вперше встановлено утворення НРТР при 770 K у системах $\text{La}_{3-x}\text{Pr(Ho)}_x\text{Ga}_{1,67}\text{S}_7$, $\text{La}_{3-x}\text{Pr}_x\text{In}_{1,67}\text{S}_7$, $x = 0 - 3$ 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 $\text{Cu(Ag)Ga}_2\text{S}_3\text{Br(I)}$ загальної формули $A^{\text{I}}B^{\text{III}}_2X^{\text{VI}}_3Y^{\text{VII}}$. Загалом, методом порошку досліджено кристалічну структуру чотирьох нових тетрарних сполук типу $A^{\text{I}}B^{\text{III}}_2X^{\text{VI}}_3Y^{\text{VII}}$, що кристалізуються в тетрагональній сингонії, пр. гр. $I-4$, структурний тип $\text{CuIn}_2\text{Te}_3\text{Cl}$, з параметрами комірки: $\text{CuGa}_2\text{S}_3\text{I}$

($a = 3,311(2)$ Å, $c = 10,4411(5)$ Å), $\text{CuGa}_2\text{Se}_3\text{I}$ ($a = 5,5821(3)$ Å, $c = 10,981(2)$ Å), $\text{AgGa}_2\text{Se}_3\text{Cl}$ ($a = 5,9789(3)$ Å, $c = 10,8592(7)$ Å), $\text{AgGa}_2\text{Se}_3\text{Br}$ ($a = 5,9767(3)$ Å, $c = 10,8558(7)$ Å).

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. % 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. % CuI . За результатами ДТА визначені температурні характеристики стекел $\text{Ga}_2\text{S}_3 - \text{La}_2\text{S}_3 - \text{AgCl}(\text{Br}, \text{I})$, $\text{Ga}_2\text{S}_3 - \text{La}_{1,8}\text{Pr}_{0,2}\text{S}_3 - \text{CuI}$, зокрема константа Грубі K_G , що знижує своє значення при додаванні галогенідів до стекел $\text{Ga}_2\text{S}_3 - \text{La}_2\text{S}_3$.

5. Вперше досліджені спектри оптичного поглинання стекел складів: 66-х мол.% $\text{Ga}_2\text{S}_3 - 30$ мол.% $\text{La}_2\text{S}_3 - 4$ мол.% $\text{AgCl} - x$ мол.% Er_2S_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.% Er_2S_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 AgCl інтенсивність максимумів поглинання вища ніж з 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.

ПУБЛІКАЦІ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЙНОЇ РОБОТИ:

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. *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., 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) *Особистий внесок здобувача: аналіз літературних даних, синтез зразків, рентгенофазовий аналіз, підготовка статті до друку.*

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. *Особистий внесок здобувача: аналіз літературних даних, синтез зразків, рентгенофазовий аналіз, побудова ізотермічного та політермічних перерізів, проєкції поверхні ліквідусу, підготовка статті до друку.*

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) *Особистий внесок здобувача: аналіз літературних даних, синтез зразків,*

рентгенофазовий аналіз, побудова ізотермічного та політермічних перерізів, проєкції 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 60th 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., 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. 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., 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. 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., 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. 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., 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. 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)*

АНОТАЦІЯ

Козак В.С. Фазові рівноваги у квазіпотрійних системах на основі сполук $\text{A}^{\text{I}}_2\text{X}$, $\text{B}^{\text{III}}_2\text{X}_3$, R_2X_3 , $\text{A}^{\text{I}}\text{Y}$ ($\text{A}^{\text{I}} - \text{Cu, Ag}$; $\text{B}^{\text{III}} - \text{Ga, In}$; $\text{R} - \text{Y, La, Pr, Ho, Er, Tm, Yb}$; $\text{X} - \text{S, Se}$; $\text{Y} - \text{Cl, Br, I}$) та властивості проміжних фаз і стекло – кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата хімічних наук (доктора філософії) за спеціальністю 02.00.01 «Неорганічна хімія» – Міністерство освіти і науки України, Волинський національний університет імені Лесі Українки, м. Луцьк, 2021 – Ужгородський національний університет, Ужгород.

Дисертаційна робота присвячена вивченню фазових рівноваг, властивостей проміжних фаз і стеклоу в системах $\text{Cu}_2\text{S}(\text{Se}) - \text{In}_2\text{S}(\text{Se})_3 - \text{CuI}$, $\text{Ga}_2\text{S}_3 - \text{In}_2\text{S}_3 - \text{La}(\text{Er})_2\text{S}_3$, $\text{Ga}_2\text{S}_3 - \text{La}_{1,8}\text{Pr}_{0,2}\text{S}_3 - \text{CuI}$, $\text{Ga}_2\text{S}_3 - \text{La}_2\text{S}_3 - \text{AgBr}$. Вперше побудовано 6 ізотермічних перерізів систем $\text{Cu}_2\text{S}(\text{Se}) - \text{In}_2\text{S}(\text{Se})_3 - \text{CuI}$, $\text{La}(\text{Er})_2\text{S}_3 - \text{Ga}_2\text{S}_3 - \text{In}_2\text{S}_3$, $\text{Ga}_2\text{S}_3 - \text{La}_2\text{S}_3 - \text{CuI}$ при 770 К, ізотермічний переріз системи $\text{Ga}_2\text{S}_3 - \text{La}_2\text{S}_3 - \text{AgBr}$ при 670 К. Побудовано 6 діаграм стану, 8 політермічних перерізів систем $\text{Cu}_2\text{S}(\text{Se}) - \text{In}_2\text{S}(\text{Se})_3 - \text{CuI}$, 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. Вперше визначені області первинної кристалізації фаз, типи і координати нон- і моноваріантних рівноваг. 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 $\text{CuIn}_2\text{S}_3\text{I}$. 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.

За результатами РФА зразків був побудований ізотермічний переріз системи $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{In}_2\text{Se}_3 - \text{CuI}$ при 770 К. На основі бінарних та тернарних сполук існує незначна розчинність, окрім областей гомогенності на основі $\text{CuIn}_2\text{Se}_3\text{I}$ (θ -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 HTM-CuInSe_2 (ϵ -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 побудована за власними результатами дослідження чотирьох діаграм стану $\text{In}_2\text{Se}_3 - \text{CuI}$, $\text{CuInSe}_2 - \text{CuI}$, $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{CuI}$, $\text{CuInSe}_2 - \text{CuIn}_2\text{Se}_3\text{I}$, та п'яти політермічних перерізів $\text{CuIn}_3\text{Se}_5 - \text{CuIn}_2\text{Se}_3\text{I}$, $\text{“Cu}_3\text{SeI”} - \text{CuIn}_2\text{Se}_3\text{I}$, $\text{Cu}_3\text{InSe}_3 - \text{“Cu}_3\text{SeI”}$, $\text{CuIn}_5\text{Se}_8 - \text{CuIn}_2\text{Se}_3\text{I}$, $\text{CuIn}_{11}\text{Se}_{17} - \text{CuIn}_2\text{Se}_3\text{I}$.

При температурі 770 К 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 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 збільшуються 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 $\text{La}_3\text{Ga}_{1,67}\text{S}_7 - \text{Pr}(\text{Ho})_3\text{Ga}_{1,67}\text{S}_7$, $\text{La}_3\text{In}_{1,67}\text{S}_7 - \text{Pr}_3\text{In}_{1,67}\text{S}_7$ при 770 К утворюються НРТР. Всі зразки проіндексовані в гексагональній сингонії, пр. гр. $P6_3$, з прямолінійними змінами параметрів елементарних комірок.

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 $Er_{3,36}In_{4,64}S_{12}$, пр. гр. $P2/m$. 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 $Ga_2S_3 - La_2S_3 - AgBr$ при 670 К. У системі вперше встановлено існування нової тетрарної сполуки $AgGa_2S_3Br$, яка була проіндексована в тетрагональній сингонії. Побудований ізотермічний переріз квазіпотрійної системи $Ga_2S_3 - La_2S_3 - CuI$ при 770 К за результатами РФА. У системі встановлено існування нової тетрарної сполуки $CuGa_2S_3I$, яка була проіндексована в тетрагональній сингонії. Також встановлено існування трьох двофазних рівноваг $CuGa_2S_3I - LaGaS_3$, $CuGa_2S_3I - La_3Ga_{1,67}S_7$, $CuGa_2S_3I - La_2S_3$, які ділять квазіпотрійну систему на чотири підсистеми.

Вперше методом порошку досліджено кристалічну структуру нових тетрарних сполук, що кристалізуються в тетрагональній сингонії, пр. гр. $I-4$, структурний тип $CuIn_2Te_3Cl$, з параметрами комірки: $CuGa_2S_3I$ ($a = 3,311(2) \text{ \AA}$, $c = 10,4411(5) \text{ \AA}$), $CuGa_2Se_3I$ ($a = 5,5821(3) \text{ \AA}$, $c = 10,981(2) \text{ \AA}$), $AgGa_2Se_3Cl$ ($a = 5,9789(3) \text{ \AA}$, $c = 10,8592(7) \text{ \AA}$), $AgGa_2Se_3Br$ ($a = 5,9767(3) \text{ \AA}$, $c = 10,8558(7) \text{ \AA}$).

Для стекол систем $Ga_2S_3 - La_2S_3 - AgBr$, $Ga_2S_3 - La_{1,8}Pr_{0,2}S_3 - CuI$ встановлено області склоутворення за результатами РФА. Для стекол цих систем визначено їх характеристичні температури. За кімнатної температури досліджено спектри оптичного поглинання стекол системи $Ga_2S_3 - La_2S_3 - AgCl(I)$ та легованих Er^{3+} (0,75-3 мол. % Er_2S_3) в діапазоні 4000-10500 \AA . Вони показують, що стекла є прозорими у видимому діапазоні і містять вузькі смуги поглинання в зразках легованих Ербієм. Збільшення вмісту Ербію (від 1% Er_2S_3 до 3% Er_2S_3) приводить до зростання максимумів поглинання від 8,8 см^{-1} до 12,2 см^{-1} .

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

АННОТАЦИЯ

Козак В.С. Фазовые равновесия в квазитройных системах на основе соединений 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) и свойства промежуточных фаз и стекол. – квалификационная научная работа на правах рукописи.

Диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.01 «Неорганическая химия» – Министерство образования и науки Украины, Волинский национальный университет имени Леси Украинки, г. Луцк, 2021 – Ужгородский национальный университет, Ужгород.

Диссертационная работа посвящена изучению фазовых равновесий, свойств промежуточных фаз и стекол в системах $Cu_2S(Se) - In_2S(Se)_3 - CuI$, $Ga_2S_3 - In_2S_3 - La(Er)_2S_3$, $Ga_2S_3 - La_{1,8}Pr_{0,2}S_3 - CuI$, $Ga_2S_3 - La_2S_3 - AgCl(Br, I)$ методами РФА, ДТА. Впервые построено 6 изотермических сечений систем $Cu_2S(Se) - In_2S(Se)_3 - CuI$, $La(Er)_2S_3 - Ga_2S_3 - In_2S_3$, $Ga_2S_3 - La_2S_3 - CuI$, $Ga_2S_3 - La_2S_3 - AgBr$ (770 К, 670 К),

6 диаграмм состояния, 8 политермические сечений, 2 проекции поверхностей ликвидуса на концентрационный треугольник. Впервые определены области первичной кристаллизации фаз, типы и координаты нон- и моновариантных равновесий.

Впервые из результатов рентгеновской дифракции установлено образование непрерывных твердых растворов $\text{La}_{3-x}\text{Pr}(\text{Ho})_x\text{Ga}_{1,67}\text{S}_7$, $\text{La}_{3-x}\text{Pr}_x\text{In}_{1,67}\text{S}_7$, $x = 0 - 3$ при 770 К. Впервые методом монокристалла исследованы новые тетрарные фазы $\text{Ga}_{2,78}\text{In}_{3,88}\text{Y}_{3,35}\text{S}_{15}$, $\text{Ga}_{2,98}\text{In}_{2,66}\text{Er}_{4,37}\text{S}_{15}$, $\text{Ga}_{3,37}\text{In}_{1,26}\text{Tm}_{5,37}\text{S}_{15}$, $\text{Ga}_{3,46}\text{In}_{1,58}\text{Yb}_{4,96}\text{S}_{15}$ которые кристаллизуются в моноклинной сингонии, пр. гр. $C2/m$. Методом порошка впервые исследована кристаллическая структура новых тетрарных соединений $\text{CuGa}_2\text{S}_3\text{I}$, $\text{CuGa}_2\text{Se}_3\text{I}$, $\text{AgGa}_2\text{Se}_3\text{Cl}$, $\text{AgGa}_2\text{Se}_3\text{Br}$ кристаллизующихся в тетрагональной сингонии, пр. гр. $I-4$ (структурный тип $\text{CuIn}_2\text{Te}_3\text{Cl}$). Методом РФА впервые установлена область стеклообразования в системах $\text{Ga}_2\text{S}_3 - \text{La}_2\text{S}_3 - \text{AgBr}$ в пределах 50 – 75 мол.% Ga_2S_3 вдоль системы $\text{Ga}_2\text{S}_3 - \text{La}_2\text{S}_3$ и протяженностью внутрь концентрационного треугольника до 5 мол.% AgBr и $\text{Ga}_2\text{S}_3 - \text{La}_{1,8}\text{Pr}_{0,2}\text{S}_3 - \text{CuI}$ протяженностью внутрь концентрационного треугольника до 2 мол. % CuI .

Впервые исследованы спектры оптического поглощения стекол систем $\text{Ga}_2\text{S}_3 - \text{La}_2\text{S}_3 - \text{AgCl}(\text{I})$ следующих составов: 66% $\text{Ga}_2\text{S}_3 - 30\% \text{La}_2\text{S}_3 - 4\% \text{AgCl}$; 65% $\text{Ga}_2\text{S}_3 - 30\% \text{La}_2\text{S}_3 - 1\% \text{Er}_2\text{S}_3 - 4\% \text{AgCl}$; 63% $\text{Ga}_2\text{S}_3 - 30\% \text{La}_2\text{S}_3 - 3\% \text{Er}_2\text{S}_3 - 4\% \text{AgCl}$; 67% $\text{Ga}_2\text{S}_3 - 30\% \text{La}_2\text{S}_3 - 3\% \text{AgI}$; 66,25% $\text{Ga}_2\text{S}_3 - 30\% \text{La}_2\text{S}_3 - 0,75\% \text{Er}_2\text{S}_3 - 3\% \text{AgI}$; 65,5% $\text{Ga}_2\text{S}_3 - 30\% \text{La}_2\text{S}_3 - 1,5\% \text{Er}_2\text{S}_3 - 3\% \text{AgI}$ в диапазоне 4000-10500 Å.

Ключевые слова: халькогенгалогениды, фазовые равновесия, изотермические сечения, твердые растворы, кристаллическая структура, стеклообразование.

SUMMARY

Kozak V.S. Phase equilibria of quasi-triple systems based on the compounds of $\text{A}^{\text{I}}_2\text{X}$, $\text{B}^{\text{III}}_2\text{X}_3$, R_2X_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.% 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.% 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.

Keywords: chalcogenides, phase equilibria, isothermal sections, solid solutions, crystal structure, glass formation.