

Міністерство освіти і науки України
Східноєвропейський національний університет
імені Лесі Українки

**О. В. Марчук
І. Д. Олексеюк**

**Квазіпотрійні халькогенідні системи
 $\text{Cu}_2\text{X} - \text{B}^{\text{II}}\text{X} - \text{D}^{\text{IV}}\text{X}_2$
($\text{B}^{\text{II}} - \text{Zn, Cd, Hg}$; $\text{D}^{\text{IV}} - \text{Si, Ge, Sn}$; $\text{X} - \text{S, Se, Te}$)**

Монографія

Луцьк
Вежа-Друк
2019

УДК 544.[022.52+344.015.3]:546.[28+81+47/.49]'22/.24
М 30

*Рекомендовано до друку вченою радою
Східноєвропейського національного університету
імені Лесі Українки
(протокол № 14 від 31 жовтня 2019 року)*

Рецензенти:

Решетняк О. В. – доктор хімічних наук, професор, завідувач кафедри фізичної та колоїдної хімії Львівського національного університету імені Івана Франка;

Федосов С. А. – доктор фізико-математичних наук, професор, завідувач кафедри експериментальної фізики та інформаційно-вимірювальних технологій Східноєвропейського національного університету імені Лесі Українки.

Марчук О. В.

М 30 Квазіпотрійні халькогенідні системи $Cu_2X - B^{II}X - D^{IV}X_2$ ($B^{II} - Zn, Cd, Hg; D^{IV} - Si, Ge, Sn; X - S, Se, Te$): монографія / О. В. Марчук, І. Д. Олексеюк. – Луцьк : Вежа-Друк, 2019. – 136 с.

ISBN 978-966-940-268-4

У монографії подано характеристику фазових рівноваг у системах $Cu_2S(Se) - HgS(Se) - Si(Ge)S(Se)_2$ і описано кристалічну структуру тетраарних фаз, що в них утворюються. Узагальнено інформацію про взаємодію компонентів у тетраарних системах $Cu - B^{II} - D^{IV} - X$ на перерізах $Cu_2X - B^{II}X - D^{IV}X_2$ ($B^{II} - Zn, Cd, Hg; D^{IV} - Si, Ge, Sn; X - S, Se, Te$).

Рекомендовано студентам, аспірантам, викладачам та науковцям хімічних спеціальностей.

УДК 544.[022.52+344.015.3]:546.[28+81+47/.49]'22/.24

ISBN 978-966-940-268-4

© Марчук О. В., Олексеюк І. Д., 2019

© Коренга О. М. (обкладинка), 2019

ЗМІСТ		ст.
ПЕРЕЛІК УМОВНИХ СКОРОЧЕНЬ		7
ПЕРЕДМОВА		8
РОЗДІЛ 1. ПОДВІЙНІ ТА КВАЗІПОДВІЙНІ СИСТЕМИ		10
1.1. Системи Cu – X, Hg – X, D^{IV} – X (D^{IV} – Ge, Sn; X – S, Se) та властивості бінарних халькогенідів		10
1.1.1. Системи Cu – X (X – S, Se)		10
1.1.2. Системи Hg – X (X – S, Se)		12
1.1.3. Системи Ge – X (X – S, Se)		13
1.1.4. Системи Sn – X (X – S, Se)		14
1.2. Квазіподвійні системи Cu₂X – D^{IV}X₂, HgX – D^{IV}X₂ і Cu₂X – HgX (D^{IV} – Ge, Sn; X – S, Se) та властивості тернарних сполук		17
1.2.1. Діаграми фазових рівноваг систем Cu₂X – D^{IV}X₂		17
1.2.1.1. Система Cu₂S – GeS₂		17
1.2.1.2. Система Cu₂Se – GeSe₂		18
1.2.1.3. Система Cu₂S – SnS₂		20
1.2.2. Діаграми фазових рівноваг систем HgX – D^{IV}X₂		26
1.2.2.1. Система HgS – GeS₂		26
1.2.2.2. Система HgSe – GeSe₂		27
1.2.2.3. Система HgS – SnS₂		28
1.2.2.4. Система HgSe – SnSe₂		28
1.2.3. Діаграми фазових рівноваг систем Cu₂X – HgX (X – S, Se)		29
1.2.3.1. Система Cu₂S – HgS		29
1.2.3.2. Система Cu₂Se – HgSe		30
1.3. Системи Cu₂D^{IV}X₃ – HgX		32
1.3.1. Система Cu₂GeS₃ – HgS		32
1.3.2. Система Cu₂GeSe₃ – HgSe		33
1.3.3. Система Cu₂SnSe₃ – HgSe		33

РОЗДІЛ 2. КВАЗІПОТРІЙНІ СИСТЕМИ	45
2.1. Система $\text{Cu}_2\text{S} - \text{HgS} - \text{GeS}_2$	45
2.1.1. Ізотермічний переріз системи $\text{Cu}_2\text{S} - \text{HgS} - \text{GeS}_2$ за температури 670 К	45
2.1.2. Область склоутворення квазіпотрійної системи $\text{Cu}_2\text{S} - \text{HgS} - \text{GeS}_2$	47
2.2. Система $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{HgSe} - \text{GeSe}_2$	49
2.2.1. Характеристика квазіподвійних систем, що обмежують квазіпотрійну систему	50
2.2.2. Переріз $\text{Cu}_2\text{GeSe}_3 - \text{HgSe}$	51
2.2.3. Переріз $\text{Cu}_2\text{HgGeSe}_4 - \text{GeSe}_2$	53
2.2.4. Переріз $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{Cu}_2\text{HgGeSe}_4$	54
2.2.5. Переріз $\text{Cu}_2\text{HgGeSe}_4 - \text{Hg}_2\text{GeSe}_4$	55
2.2.6. Переріз $\text{Cu}_8\text{GeSe}_6 - \text{Cu}_2\text{HgGeSe}_4$	56
2.2.7. Проекція поверхні ліквідусу квазіпотрійної системи $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{HgSe} - \text{GeSe}_2$	57
2.2.8. Ізотермічний переріз системи $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{HgSe} - \text{GeSe}_2$ за температури 670 К	60
2.2.9. Склоутворення в квазіпотрійній системі $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{HgSe} - \text{GeSe}_2$	61
2.3. Система $\text{Cu}_2\text{S} - \text{HgS} - \text{SnS}_2$	64
2.3.1. Характеристика квазіподвійних систем, що обмежують квазіпотрійну систему	64
2.3.2. Переріз $\text{Cu}_2\text{SnS}_3 - \text{HgS}$	66
2.3.3. Переріз $\text{Cu}_2\text{HgSnS}_4 - \text{SnS}_2$	67
2.3.4. Переріз $\text{Cu}_2\text{S} - \text{Cu}_2\text{HgSnS}_4$	68
2.3.5. Переріз $\text{Cu}_2\text{Sn}_4\text{S}_9 - \text{Cu}_2\text{HgSnS}_4$	68
2.3.6. Переріз $\text{Cu}_4\text{SnS}_4 - \text{Cu}_2\text{HgSnS}_4$	69
2.3.7. Переріз А – В (А – 60 мол.% Cu_2S; 40 мол.% HgS; В – 60 мол.% SnS_2; 40 мол.% HgS)	70
2.3.8. Проекція поверхні ліквідусу квазіпотрійної системи $\text{Cu}_2\text{S} - \text{HgS} - \text{SnS}_2$	71

2.3.9.	Ізотермічний переріз системи $\text{Cu}_2\text{S} - \text{HgS} - \text{SnS}_2$ за температури 670 К	73
2.4.	Система $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{HgSe} - \text{SnSe}_2$	75
2.4.1.	Характеристика квазіподвійних систем, що обмежують квазіпотрійну систему	76
2.4.2.	Переріз $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3 - \text{HgSe}$	76
2.4.3.	Переріз $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{Cu}_2\text{HgSnSe}_4$	78
2.4.4.	Переріз $\text{Cu}_2\text{HgSnSe}_4 - \text{SnSe}_2$	79
2.4.5.	Переріз $\text{Cu}_2\text{HgSnSe}_4 - \text{Hg}_2\text{SnSe}_4$	79
2.4.6.	Переріз C – D (C – 90 мол.% Cu_2Se ; 10 мол.% HgSe ; D – 90 мол.% SnSe_2 ; 10 мол.% HgSe)	80
2.4.7.	Переріз E – F (E – 66,7 мол. % Cu_2Se ; 33,33 мол. % HgSe ; E – 66,7 мол. % SnSe_2 ; 33,3 мол. % HgSe)	82
2.4.8.	Проекція поверхні ліквідусу квазіпотрійної системи $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{HgSe} - \text{SnSe}_2$	83
2.4.9.	Ізотермічний переріз системи $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{HgSe} - \text{SnSe}_2$ за температури 670 К	85
РОЗДІЛ 3. КРИСТАЛІЧНІ СТРУКТУРИ		
ТЕТРАРНИХ СПОЛУК $\text{Cu}_2\text{HgGe}(\text{Sn})\text{S}(\text{Se})_4$ і $\text{Cu}_6\text{Hg}_{0,92}\text{GeS}_{5,92}$		
3.1.	Кристалічні структури сполук $\text{Cu}_2\text{HgGe}(\text{Sn})\text{S}_4$	89
3.2.	Кристалічні структури сполук $\text{Cu}_2\text{HgGe}(\text{Sn})\text{Se}_4$	96
3.3.	Кристалічна структура сполуки $\text{Cu}_6\text{Hg}_{0,92}\text{GeS}_{5,92}$	99
РОЗДІЛ 4. Системи $\text{Cu} - \text{B}^{\text{II}} - \text{D}^{\text{IV}} - \text{X}$ ($\text{B}^{\text{II}} - \text{Zn}, \text{Cd}, \text{Hg}; \text{D}^{\text{IV}} - \text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}; \text{X} - \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$)		
4.1.	Закономірності та особливості взаємодії компонентів у тетрарних системах $\text{Cu} - \text{B}^{\text{II}} - \text{D}^{\text{IV}} - \text{X}$ на перерізах $\text{Cu}_2\text{X} - \text{B}^{\text{II}}\text{X} - \text{D}^{\text{IV}}\text{X}_2$ і кристалічна структура тетрарних сполук	103

4.2. Порівняння кристалічної структури сполук $B^{II}X$, $Cu_2D^{IV}X_3$ та $Cu_2B^{II}D^{IV}X_4$	116
ДОДАТОК А	123
ДОДАТОК Б	131

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ СКОРОЧЕНЬ

ат. %	–	атомні відсотки
мол. %	–	мольні відсотки
НТР-модифікація	–	низькотемпературна модифікація
ВТР-модифікація	–	високотемпературна модифікація
ДТА	–	диференційно-термічний аналіз
ХФА	–	Х-променевий фазовий аналіз
МСА	–	мікроструктурний аналіз
ПГ	–	просторова група
СТ	–	структурний тип
E_g	–	енергія оптичної іонізації
рис.	–	рисунок
Лі-ра	–	література

ПЕРЕДМОВА

Сучасний рівень розвитку науки і техніки ставить особливі вимоги до фізико-хімічних основ матеріалознавства. Певна обмеженість властивостей елементних та бінарних напівпровідників, а також цілком обґрунтована можливість широкого запровадження в практику тернарних та тетрарних матеріалів стимулюють пошук нових складних сполук. Вивчення характеру взаємодії у багатокомпонентних системах, дослідження кристалічної структури і властивостей нових сполук веде до створення матеріалів із якісно новими характеристиками. У тетрарних системах $\text{Cu} - \text{B}^{\text{II}} - \text{D}^{\text{IV}} - \text{X}$ ($\text{B}^{\text{II}} - \text{Zn, Cd, Hg}$; $\text{D}^{\text{IV}} - \text{Si, Ge, Sn}$; $\text{X} - \text{S, Se, Te}$) особливу увагу привертають квазіпотрійні площини $\text{Cu}_2\text{X} - \text{B}^{\text{II}}\text{X} - \text{D}^{\text{IV}}\text{X}_2$, утворені бінарними напівпровідниковими сполуками з конгруентним характером плавлення, які знайшли широке використання).

Представлена монографія присвячена опису та аналізу взаємодії компонентів у тетрарних системах $\text{Cu} - \text{B}^{\text{II}} - \text{D}^{\text{IV}} - \text{X}$ на перерізах $\text{Cu}_2\text{X} - \text{B}^{\text{II}}\text{X} - \text{D}^{\text{IV}}\text{X}_2$.

У *першому* розділі проведено аналітичний огляд літературних даних по взаємодії компонентів подвійних $\text{Cu} - \text{X, Hg} - \text{X, Ge} - \text{X}$ і $\text{Sn} - \text{X}$ та квазіподвійних $\text{Cu}_2\text{X} - \text{GeX}_2, \text{Cu}_2\text{X} - \text{SnS}_2, \text{HgX} - \text{GeX}_2, \text{HgX} - \text{SnX}_2$ і $\text{Cu}_2\text{X} - \text{HgX}$ ($\text{X} - \text{S, Se}$) систем. Проаналізовано відомі з літературних джерел фазові діаграми стану перерізів $\text{Cu}_2\text{D}^{\text{IV}}\text{X}_3 - \text{HgX}$ квазіпотрійних систем $\text{Cu}_2\text{X} - \text{HgX} - \text{D}^{\text{IV}}\text{X}_2$.

У *другому* розділі зроблено опис фазових рівноваг у квазіпотрійних системах $\text{Cu}_2\text{S} - \text{HgS} - \text{GeS}_2, \text{Cu}_2\text{Se} - \text{HgSe} - \text{GeSe}_2, \text{Cu}_2\text{S} - \text{HgS} - \text{SnS}_2$ та $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{HgSe} - \text{SnSe}_2$, діаграм їх політермічних та ізотермічних перерізів і проєкцій поверхонь ліквідусу.

У *третьому* розділі представлено результати дослідження кристалічної структури тетрарних сполук

$\text{Cu}_2\text{HgGeS}_4$ (НТР- і ВТР-модифікації), $\text{Cu}_2\text{HgGeSe}_4$, $\text{Cu}_2\text{HgSnS}_4$, $\text{Cu}_2\text{HgSnSe}_4$ та $\text{Cu}_6\text{Hg}_{0.92}\text{GeS}_{5.92}$.

В *четвертому* розділі систематизовано відомості про закономірності та особливості взаємодії компонентів у тетраарних системах $\text{Cu} - \text{B}^{\text{II}} - \text{D}^{\text{IV}} - \text{X}^{\text{VI}}$ на перерізах $\text{Cu}_2\text{X} - \text{B}^{\text{II}}\text{X} - \text{D}^{\text{IV}}\text{X}_2$ ($\text{B}^{\text{II}} - \text{Zn, Cd, Hg}$; $\text{D}^{\text{IV}} - \text{Si, Ge, Sn}$; $\text{X} - \text{S, Se, Te}$) і проаналізовано взаємозв'язок кристалічних структур сполук $\text{B}^{\text{II}}\text{X}$, $\text{Cu}_2\text{D}^{\text{IV}}\text{X}_3$ та $\text{Cu}_2\text{B}^{\text{II}}\text{D}^{\text{IV}}\text{X}_4$.

РОЗДІЛ 1 ПОДВІЙНІ ТА КВАЗІПОДВІЙНІ СИСТЕМИ

У цьому розділі проведений аналітичний огляд літературних даних по взаємодії компонентів подвійних $\text{Cu} - \text{X}$, $\text{Hg} - \text{X}$, $\text{Ge} - \text{X}$ і $\text{Sn} - \text{X}$ та квазіподвійних $\text{Cu}_2\text{X} - \text{GeX}_2$, $\text{Cu}_2\text{X} - \text{SnS}_2$, $\text{HgX} - \text{GeX}_2$, $\text{HgX} - \text{SnX}_2$ і $\text{Cu}_2\text{X} - \text{HgX}$ ($\text{X} - \text{S}, \text{Se}$) систем. Подано відомі у літературі фазові діаграми стану перерізів $\text{Cu}_2\text{D}^{\text{IV}}\text{X}_3 - \text{HgX}$ квазіпотрійних систем $\text{Cu}_2\text{X} - \text{HgX} - \text{D}^{\text{IV}}\text{X}_2$ ($\text{D}^{\text{IV}} - \text{Ge}, \text{Sn}$).

У таблицях 1.1. і 1.2. зібрано інформацію про кристалічну структуру сполук, що утворюються в подвійних $\text{Cu} - \text{X}$, $\text{Hg} - \text{X}$, $\text{Ge} - \text{X}$ і $\text{Sn} - \text{X}$ та квазіподвійних $\text{Cu}_2\text{X} - \text{D}^{\text{IV}}\text{X}_2$, $\text{HgX} - \text{D}^{\text{IV}}\text{X}_2$ і $\text{Cu}_2\text{X} - \text{HgX}$ системах.

1.1. Системи $\text{Cu} - \text{X}$, $\text{Hg} - \text{X}$, $\text{D}^{\text{IV}} - \text{X}$ ($\text{D}^{\text{IV}} - \text{Ge}, \text{Sn}$; $\text{X} - \text{S}, \text{Se}$) та властивості бінарних халькогенідів

1.1.1. Системи $\text{Cu} - \text{X}$ ($\text{X} - \text{S}, \text{Se}$)

Діаграми фазових рівноваг систем $\text{Cu} - \text{S}$ (рис. 1.1) і $\text{Cu} - \text{Se}$ (рис. 1.2) наведені за даними [1]. По характеру взаємодії вони дуже подібні. В кожній із них існує по одній сполуці Cu_2S і Cu_2Se , що плавляться конгруентно за температур 1403 К і 1421 К відповідно. Cu_2S володіє трьома поліморфними модифікаціями: орторомбічною (γ - Cu_2S стійка до температури 376,5 К), гексагональною (γ' - Cu_2S стійка в інтервалі температур 376,5 – 708 К) і кубічною (γ'' - Cu_2S , яка існує в температурному інтервалі 708 – 1403 К). Для Cu_2Se відомі лише дві поліморфні модифікації, фазовий перехід відбувається при температурі 404 К [2]. Інші сполуки існують у більш вузьких температурних інтервалах і утворюються за перитектичними або твердофазними процесами. В обох

системах існують по дві області незмішування в рідкому стані з двома монотектичними точками і по дві евтектичні точки, які зміщені до вихідних компонентів, причому зі сторони халькогену вони є виродженими.

Кристалографічні характеристики всіх модифікацій Cu_2S та Cu_2Se наведені в табл. 1.1.

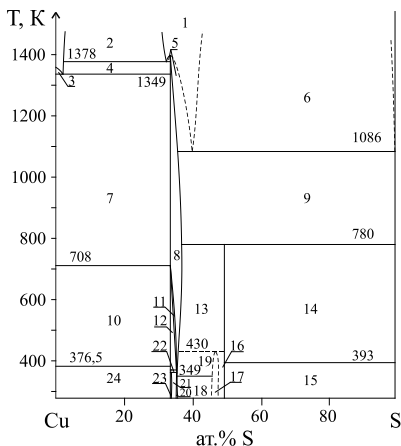


Рис. 1.1.

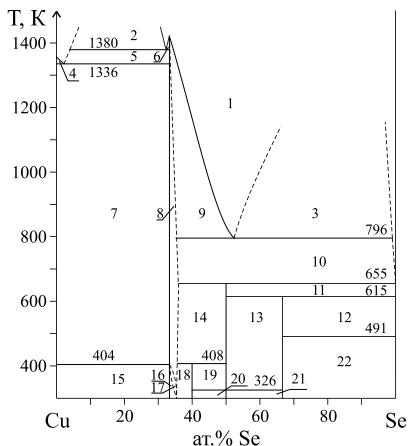


Рис. 1.2.

Рис. 1.1. Діаграма стану системи $\text{Cu} - \text{S}$ [1]: 1 – L, 2 – $L_1 + L_2$, 3 – L + Cu, 4, 5, 9 – L + $\gamma''\text{-Cu}_2\text{S}$, 6 – $L_3 + L_4$, 7 – Cu + $\gamma''\text{-Cu}_2\text{S}$, 8 – $\gamma''\text{-Cu}_2\text{S}$, 10 – Cu + $\gamma'\text{-Cu}_2\text{S}$, 11 – $\gamma\text{-Cu}_2\text{S} + \gamma'\text{-Cu}_2\text{S}$, 12 – $\gamma'\text{-Cu}_2\text{S}$, 13 – $\gamma''\text{-Cu}_2\text{S} + \text{CuS}$, 14 – L + CuS, 15 – CuS + S, 16 – $\eta + \text{CuS}$, 17 – η , 18 – $\xi + \eta$, 19 – $\gamma''\text{-Cu}_2\text{S} + \eta$, 20 – ξ , 21 – $\gamma\text{-Cu}_2\text{S} + \xi$, 22 – $\gamma'\text{-Cu}_2\text{S} + \xi$, 23 – $\gamma\text{-Cu}_2\text{S}$, 24 – Cu + $\gamma\text{-Cu}_2\text{S}$.

Рис. 1.2. Діаграма стану системи $\text{Cu} - \text{Se}$ [1]: 1 – L, 2 – $L_1 + L_2$, 3 – $L_3 + L_4$, 4 – L + Cu, 5, 6, 9, 10 – L + $\alpha'\text{-Cu}_2\text{Se}$, 7 – Cu + $\alpha'\text{-Cu}_2\text{Se}$, 8 – $\alpha'\text{-Cu}_2\text{Se}$, 11 – L + $\beta\text{-CuSe}$, 12 – L + CuSe_2 , 13 – $\beta\text{-CuSe} + \text{CuSe}_2$, 14 – $\alpha'\text{-Cu}_2\text{Se} + \beta\text{-CuSe}$, 15 – Cu + $\alpha\text{-Cu}_2\text{Se}$, 16 – $\alpha\text{-Cu}_2\text{Se} + \beta\text{-CuSe}$, 17 – $\alpha\text{-Cu}_2\text{Se}$, 18 – $\alpha'\text{-Cu}_2\text{Se} + \text{Cu}_3\text{Se}_2$, 19 – $\text{Cu}_3\text{Se}_2 + \alpha\text{-CuSe}$, 20 – $\text{Cu}_3\text{Se}_2 + \alpha\text{-CuSe}$, 21 – $\alpha\text{-CuSe} + \text{CuSe}_2$, 22 – $\text{CuSe}_2 + \text{Se}$.

1.1.2. Системи Hg – X (X – S, Se)

Згідно літературного джерела [3] діаграма стану системи Hg – S побудована в повному концентраційному інтервалі (рис. 1.3), а системи Hg – Se побудована в інтервалі складів 50-100 ат. % Se [1], (рис. 1.4). В обох системах утворюється по одній сполуці HgS та HgSe, що плавляться конгруентно за температур 1098 К і 1072 К відповідно. Сполука HgS за температури 678 К зазнає поліморфного перетворення. З компонентами систем HgS та HgSe утворюють вироджені евтектики. В обох системах існують області незмішування в рідкому стані за температур 1065 К (7 – 42 ат. % S), 1068 К (59 – 89 ат. % S) та 959 К (70 – 85 ат. % Se) відповідно. Основні кристалографічні характеристики обох модифікацій HgS та сполуки HgSe наведені в табл. 1.1.

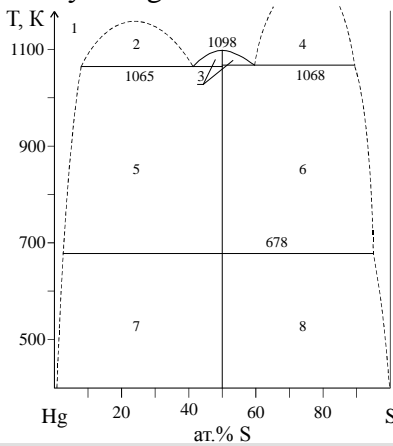


Рис. 1.3.

Рис. 1.3. Діаграма стану системи Hg – S [3]: 1 – L, 2 – L₁ + L₂, 3 – L + δ' -HgS, 4 – L₃ + L₄, 5, 6 – L + δ' -HgS, 7, 8 – L + δ -HgS.

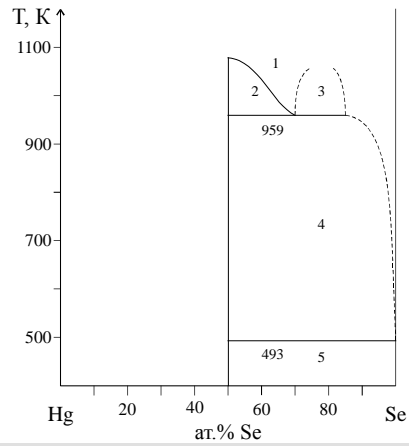


Рис. 1.4.

Рис. 1.4. Діаграма стану системи Hg – Se [1]: 1 – L, 2 – L + HgSe, 3 – L₁ + L₂, 4 – L + HgSe, 5 – HgSe + Se.

1.1.3. Системи Ge – X (X – S, Se)

Дослідження систем Ge – S і Ge – Se та сполук, які в них утворюються проведено як в стабільному [4 – 22] так і в метастабільному станах [23 – 29]. Стабільні діаграми стану наведені на рис. 1.5. та рис. 1.6.

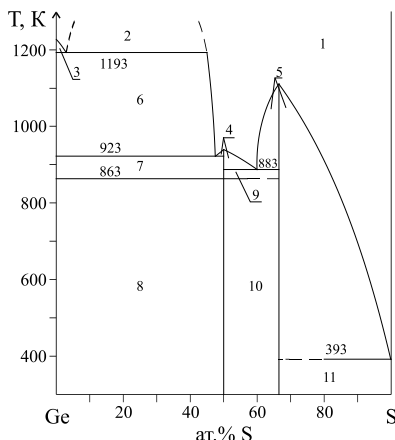


Рис. 1.5.

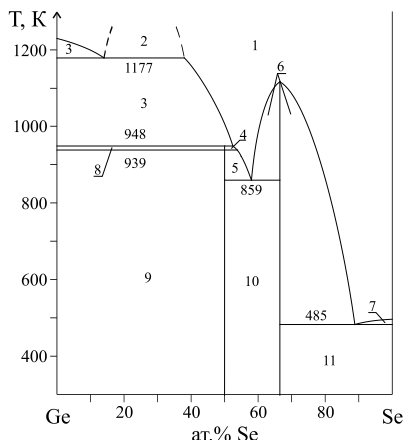


Рис. 1.6.

Рис. 1.5. Діаграма стану системи Ge – S [4]: 1 – L, 2 – L_1 + L_2 , 3 – L + Ge, 4 – L + β -GeS, 5 – L + GeS_2 , 6 – L + Ge, 7 – Ge + β -GeS, 8 – Ge + α -GeS, 9 – β -GeS + GeS_2 , 10 – α -GeS + GeS_2 , 11 – GeS_2 + S.

Рис. 1.6. Діаграма стану системи Ge – Se [22]: 1 – L, 2 – L_1 + L_2 , 3 – L + Ge, 4 – L + β -GeSe, 5 – L + α -GeSe, 6 – L + $GeSe_2$, 7 – L + Se, 8 – Ge + β -GeSe, 9 – Ge + α -GeSe, 10 – α -GeSe + $GeSe_2$, 11 – $GeSe_2$ + GeSe.

В кожній із систем виявлено по дві сполуки: GeS_2 і GeS плавляться конгруентно за температур 1113 К і 938 К відповідно, $GeSe_2$ плавиться конгруентно за температури 1013 К, а GeSe – інконгруентно за температури 948 К. Основні кристалографічні характеристики GeS_2 та $GeSe_2$ наведені в табл. 1.1. Межі склоутворення в кожній системі залежать від технологічних умов отримання склоподібних

сплавів і по максимуму знаходяться в інтервалі 55 – 100 ат. % халькогену. Слід відзначити, що у GeS_2 температура склування рівна 758 K і є найвищою серед всіх відомих халькогенідних стекол [23].

1.1.4. Системи Sn – X (X – S, Se)

Фазові рівноваги в системах Sn – S [30] та Sn – Se [16], [31], [32] представлено на рис. 1.7. та рис. 1.8.

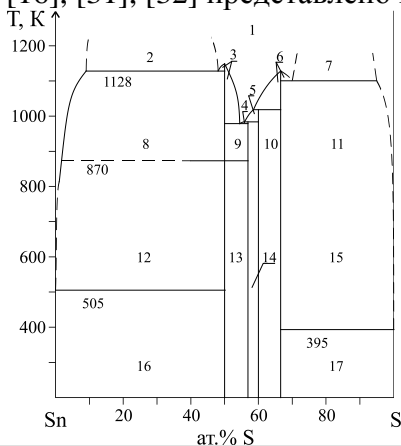


Рис. 1.7.

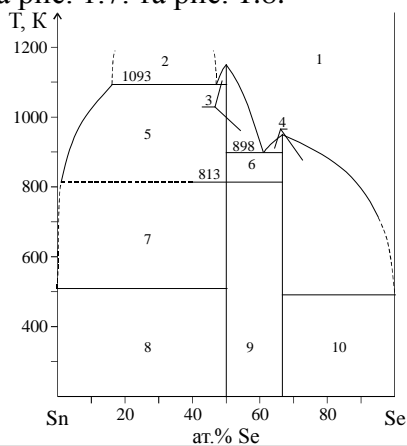


Рис. 1.8.

Рис. 1.7. Діаграма стану системи Sn – S [30]: 1 – L, 2 – $L_1 + L_2$, 3 – $L + \beta\text{-SnS}$, 4 – $L + \text{Sn}_3\text{S}_4$, 5 – $L + \text{Sn}_2\text{S}_3$, 6 – $L + \text{SnS}_2$, 7 – $L_3 + L_4$, 8 – $L + \beta\text{-SnS}$, 9 – $\alpha\text{-SnS} + \text{Sn}_3\text{S}_4$, 10 – $\text{Sn}_2\text{S}_3 + \text{SnS}_2$, 11 – $L + \text{SnS}_2$, 12 – $L + \alpha\text{-SnS}$, 13 – $\beta\text{-SnS} + \text{Sn}_3\text{S}_4$, 14 – $\text{Sn}_4\text{S}_4 + \text{Sn}_2\text{S}_3$, 15 – $L + \text{SnS}_2$, 16 – $\text{Sn} + \alpha\text{-SnS}$, 17 – $\text{Sn}_2\text{S}_3 + \text{S}$.

Рис. 1.8. Діаграма стану системи Sn – Se [31]: 1 – L, 2 – $L_1 + L_2$, 3, 5 – $L + \beta\text{-SnSe}$, 4 – $L + \text{SnSe}_2$, 6 – $\beta\text{-SnSe} + \text{SnSe}_2$, 7 – $L + \alpha\text{-SnSe}$, 8 – $\text{Sn} + \alpha\text{-SnSe}$, 9 – $\alpha\text{-SnSe} + \text{SnSe}_2$, 10 – $\text{SnSe}_2 + \text{Sn}$.

В сульфурвмісній системі утворюються чотири сполуки: SnS , Sn_2S_3 , Sn_3S_4 та SnS_2 . Сполуки SnS і SnS_2

плавляться конгруентно за температур 1155 К і 1143 К, сполуки Sn_3S_4 та Sn_2S_3 плавляться інконгруентно за температур 983 К та 1018 К відповідно.

В системі Sn – Se існують дві сполуки: SnSe і SnSe_2 . Для них встановлений конгруентний характер плавлення за температур 1153 К та 948 К відповідно. В обох системах мають місце області незмішування в рідкому стані.

Основні кристалографічні характеристики SnS_2 та SnSe_2 наведені в табл. 1.1.

Таблиця 1.1.

Кристалографічні характеристики бінарних халькогенідів Cu_2X , HgX , GeX_2 (X – S, Se)

Сполука	ПГ (сингонія)	Параметри ґратки, нм			Лі-ра
		<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	
$\gamma\text{-Cu}_2\text{S}$	$P2_1/c$	1,5246	1,1884	1,3494	[1]
			$\beta = 116,35^\circ$		
$\gamma'\text{-Cu}_2\text{S}$	$P6_3/mmc$	0,349	–	0,668	[1]
$\gamma''\text{-Cu}_2\text{S}$	$Fm\bar{3}m$	0,5582	–	–	[1]
$\alpha\text{-Cu}_2\text{Se}$	ромбічна	0,4119	0,7028	2,0390	[2]
$\alpha'\text{-Cu}_2\text{Se}$	$Fm\bar{3}m$	0,5840	–	–	[33]
$\delta\text{-HgS}$	$P3_121$	0,4136	–	0,9501	[3]
$\delta'\text{-HgS}$	$F\bar{4}3m$	0,585	–	–	[3]
HgSe	$F\bar{4}3m$	0,6074	–	–	[34]
$\alpha\text{-GeS}_2$	$P2_1/c$	0,6720	1,6101	1,1436	[7]
		$\beta = 90,88^\circ$			
$\beta\text{-GeS}_2$	Pc	0,6875	2,255°	0,6809	[8]
		$\beta = 120,45$			
GeS_2	$I\bar{4}2d$	0,5480	–	0,9143	[35]
GeS_2	$Fdd2$	1,168	2,238	0,686	[36]
GeS_2	$I4_1/acd$	1,1065	–	1,8717	[37]
GeSe_2	$P2_1/c$	0,7016	1,6796	1,1831	[19]
		$\beta = 90,66^\circ$			

Сполука	ПГ (сингонія)	Параметри ґратки, нм			Лі-ра
		<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	
SnS ₂	$\bar{P}3m1$	0,3646	–	0,5869	[38]
SnSe ₂	$\bar{P}3m1$	0,3811	–	0,6137	[16]

1.2. Квазіподвійні системи $\text{Cu}_2\text{X} - \text{D}^{\text{IV}}\text{X}_2$, $\text{HgX} - \text{D}^{\text{IV}}\text{X}_2$ і $\text{Cu}_2\text{X} - \text{HgX}$ ($\text{D}^{\text{IV}} - \text{Ge, Sn}$; $\text{X} - \text{S, Se}$) та властивості тернарних сполук

1.2.1. Діаграми фазових рівноваг систем $\text{Cu}_2\text{X} - \text{D}^{\text{IV}}\text{X}_2$

1.2.1.1. Система $\text{Cu}_2\text{S} - \text{GeS}_2$

Система $\text{Cu}_2\text{S} - \text{GeS}_2$ неодноразово вивчалася в роботах [39], [40], [41] і [42]. В роботі [39] наведена частина діаграми стану системи $\text{Cu}_2\text{S} - \text{GeS}_2$ в інтервалі концентрацій 0 – 50 мол. % GeS_2 , де встановлено існування сполуки Cu_8GeS_6 (аналог мінералу купродіту), що плавиться конгруентно за температури 1264 К.

Згідно з [40] у вказаній системі існують сполуки Cu_8GeS_6 та Cu_2GeS_3 , що утворюються перитектично за температур 1253 К та 1213 К відповідно (рис. 1.9). В роботі [41] наведена діаграма стану цієї ж системи (рис. 1.10), на якій сполука Cu_2GeS_3 плавиться конгруентно за температури 1248 К, а Cu_8GeS_6 – інконгруентно за температури 1243 К. Для Cu_8GeS_6 встановлено фазовий перехід за температури 328 К. Горизонталь за температури 1193 К автори роботи не інтерпретують. Очевидно горизонталь пов'язана із утворенням ендотермічної сполуки невідомого складу. Горизонталь за температури 373 К відповідає поліморфному перетворенню Cu_2S . Горизонтальні лінії за температур 1019 К і 749 К автори дослідження інтерпретують, як поліморфні перетворення GeS_2 , в той же час згідно з [40] для GeS_2 вказується лише одне фазове перетворення за температури 829 К. Згідно робіт [43] і [44] в системі $\text{Cu}_2\text{S} - \text{GeS}_2$ при співвідношенні компонентів 2:1 проходить утворення тернарної сполуки Cu_4GeS_4 . Температура і характер її утворення невідомий. Кристалографічні характеристики тернарних сполук наведені в табл. 1.2.

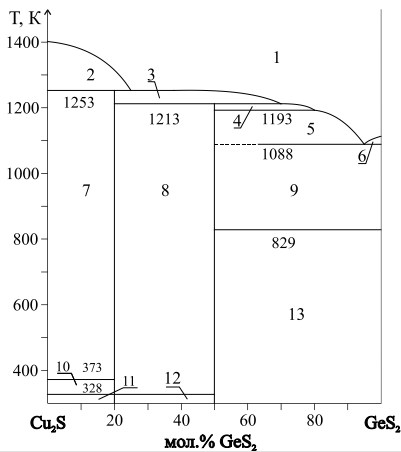


Рис. 1.9.

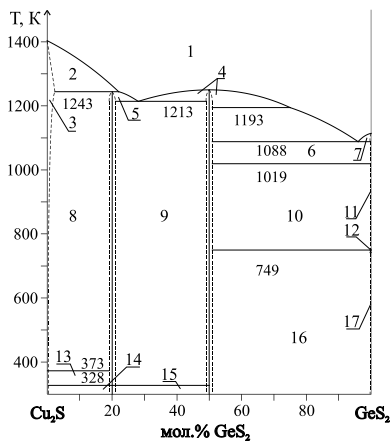


Рис. 1.10.

Рис. 1.9. Діаграма фазових рівноваг системи $\text{Cu}_2\text{S} - \text{GeS}_2$ [40]: 1 – L, 2 – L + $\gamma''\text{-Cu}_2\text{S}$, 3 – L + $\beta\text{-Cu}_8\text{GeS}_6$, 4, 5 – L + Cu_2GeS_3 , 6 – L + $\beta\text{-GeS}_2$, 7 – $\gamma''\text{-Cu}_2\text{S}$ + $\beta\text{-Cu}_8\text{GeS}_6$, 8 – $\beta\text{-Cu}_8\text{GeS}_6$ + Cu_2GeS_3 , 9 – Cu_2GeS_3 + $\beta\text{-GeS}_2$, 10 – $\gamma'\text{-Cu}_2\text{S}$ + $\beta\text{-Cu}_8\text{GeS}_6$, 11 – $\gamma'\text{-Cu}_2\text{S}$ + $\alpha\text{-Cu}_8\text{GeS}_6$, 12 – $\alpha\text{-Cu}_8\text{GeS}_6$ + Cu_2GeS_3 , 13 – Cu_2GeS_3 + $\alpha\text{-GeS}_2$.

Рис. 1.10. Діаграма фазових рівноваг системи $\text{Cu}_2\text{S} - \text{GeS}_2$ [41]: 1 – L, 2 – L + $\gamma''\text{-Cu}_2\text{S}$, 3 – $\gamma''\text{-Cu}_2\text{S}$, 4 – L + Cu_2GeS_3 , 5 – L + $\beta\text{-Cu}_8\text{GeS}_6$, 6 – Cu_2GeS_3 + $\gamma\text{-GeS}_2$, 7 – L + $\gamma\text{-GeS}_2$, 8 – $\gamma''\text{-Cu}_2\text{S}$ + $\beta\text{-Cu}_8\text{GeS}_6$, 9 – $\beta\text{-Cu}_8\text{GeS}_6$ + Cu_2GeS_3 , 10 – $\beta\text{-GeS}_2$ + Cu_2GeS_3 , 11 – $\beta\text{-GeS}_2$, 12 – $\beta\text{-GeS}_2$ + $\alpha\text{-GeS}_2$, 13 – $\gamma'\text{-Cu}_2\text{S}$ + $\beta\text{-Cu}_8\text{GeS}_6$, 14 – $\gamma'\text{-Cu}_2\text{S}$ + $\alpha\text{-Cu}_8\text{GeS}_6$, 15 – $\alpha\text{-Cu}_8\text{GeS}_6$ + Cu_2GeS_3 , 16 – Cu_2GeS_3 + $\alpha\text{-GeS}_2$, 17 – $\alpha\text{-GeS}_2$.

1.2.1.2. Система $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{GeSe}_2$

Дослідженню фазових рівноваг і структури проміжкових фаз, що утворюються в системі $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{GeSe}_2$ присвячено роботи [45 – 50]. Згідно з [47] у системі $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{GeSe}_2$ (рис. 1.11) виявлено дві сполуки: Cu_2GeSe_3 та Cu_8GeSe_6 , які плавляться інконгруентно за температур 1073 К і 1083 К. Фазі Cu_8GeSe_6 за температури 328 К

властиве поліморфне перетворення. У роботі [49] наведено фазову діаграму цієї ж системи (рис. 1.12), де сполука Cu_2GeSe_3 плавиться конгруентно за температури 1056 К і їй властиве поліморфне перетворення в інтервалі температур 893 – 938 К.

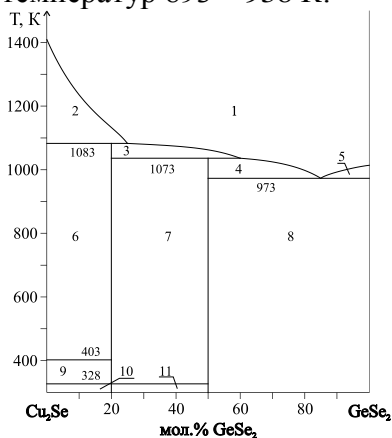


Рис. 1.11.

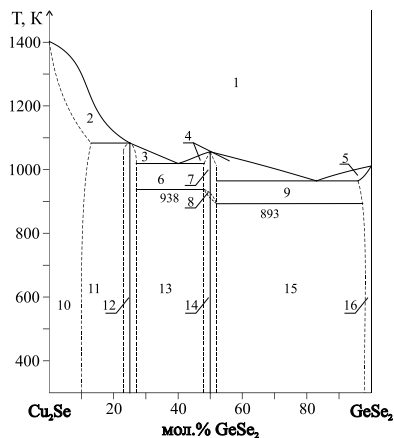


Рис. 1.12.

Рис. 1.11. Діаграма фазових рівноваг системи $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{GeSe}_2$ [47]: 1 – L, 2 – L + α' - Cu_2Se , 3 – L + β - Cu_8GeSe_6 , 4 – L + Cu_2GeSe_3 , 5 – L + GeSe_2 , 6 – α' - Cu_2Se + β - Cu_8GeSe_6 , 7 – β - Cu_8GeSe_6 + Cu_2GeSe_3 , 8 – Cu_2GeSe_3 + GeSe_2 , 9 – α - Cu_2Se + β - Cu_8GeSe_6 , 10 – α - Cu_2Se + α - Cu_8GeSe_6 , 11 – α - Cu_8GeSe_6 + Cu_2GeSe_3 .

Рис. 1.12. Діаграма фазових рівноваг системи $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{GeSe}_2$ [48]: 1 – L, 2 – L + α' - Cu_2Se , 3 – L + Cu_6GeSe_5 , 4 – L + β - Cu_2GeSe_3 , 5 – L + μ , 6 – Cu_6GeSe_5 + β - Cu_2GeSe_3 , 7 – β - Cu_2GeSe_3 , 8 – α - Cu_2GeSe_3 + β - Cu_2GeSe_3 , 9 – β - Cu_2GeSe_3 + μ , 10 – α' - Cu_2Se , 11 – α' - Cu_2Se + Cu_6GeSe_5 , 12 – Cu_6GeSe_5 , 13 – Cu_6GeSe_5 + α - Cu_2GeSe_3 , 14 – α - Cu_2GeSe_3 , 15 – α - Cu_2GeSe_3 + μ , 16 – μ .

Сполуці Cu_6GeSe_5 відповідає крайній випадок перитектичного процесу за температури 1083 К, коли склад рідини співпадає із складом сполуки.

Автори роботи [50] стверджують, що у цій системі існують дві сполуки: Cu_2GeSe_3 (плавиться конгруентно за температури 1033 К) та Cu_6GeSe_5 , що утворюється інконгруентно за температури 1073 К (рис. 1.13). Обидві фази мають поліморфні перетворення. Склад евтектичних точок: 11 мол. % Cu_2Se і 60 мол. % Cu_2Se .

Існування протиріч щодо характеру плавлення сполук Cu_2GeSe_3 і Cu_8GeSe_6 були причиною детального вивчення системи $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{GeSe}_2$ в інтервалі концентрацій 15 – 60 мол. % GeSe_2 [51]. В роботі підтверджено існування двох фаз Cu_2GeSe_3 та Cu_8GeSe_6 (рис. 1.14).

Потрійна сполука Cu_2GeSe_3 має конгруентний характер плавлення за температури 1053 К. Перитектична реакція $L_1 + \text{Cu}_2\text{Se} \rightleftharpoons \text{Cu}_8\text{GeSe}_6$, яка проходить за температури 1083 К, відповідає утворенню фази Cu_8GeSe_6 . Для цієї фази встановлено існування двох поліморфних перетворень за температур 983 К і 333 К. Горизонталь за температури 403 К проінтерпретована як поліморфне перетворення Cu_2Se . Взаємодія між Cu_8GeSe_6 і Cu_2GeSe_3 носить евтектичний характер. Евтектична точка має координати – 38 мол. % GeSe_2 і 1033 К.

Кристалграфічні характеристики тернарних сполук наведені в табл. 1.2.

1.2.1.3. Система $\text{Cu}_2\text{S} - \text{SnS}_2$

Результати дослідження системи $\text{Cu}_2\text{S} - \text{SnS}_2$ опубліковані в роботах [41], [52 – 56].

Згідно літературного джерела [55] у системі існують три сполуки: Cu_4SnS_4 , Cu_2SnS_3 і $\text{Cu}_2\text{Sn}_4\text{S}_9$. Сполука Cu_2SnS_3 має природний аналог – мінерал мохит (Cu_2SnS_3) [54]. Згідно з [57], крім вище названих сполук, у системі $\text{Cu}_2\text{S} - \text{SnS}_2$ виявлено тернарну фазу $\text{Cu}_4\text{Sn}_3\text{S}_8$ (рис. 1.15).

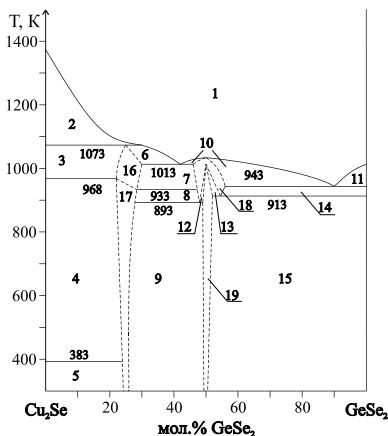


Рис. 1.13.

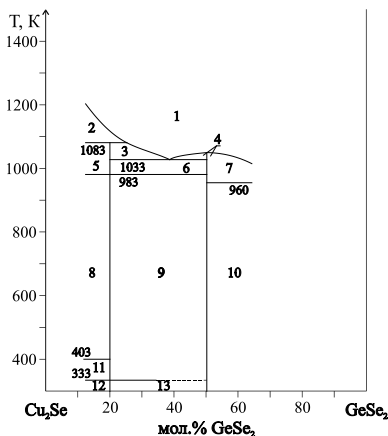


Рис. 1.14.

Рис. 1.13. Діаграма фазових рівноваг системи $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{GeSe}_2$ [50]: 1 – L, 2 – L + α' - Cu_2Se , 3 – α' - Cu_2Se + β - Cu_6GeSe_5 , 4 – α' - Cu_2Se + α - Cu_6GeSe_5 , 5 – α - Cu_2Se + α - Cu_6GeSe_5 , 6 – L + β - Cu_6GeSe_5 , 7 – β - Cu_2GeSe_3 + β - Cu_6GeSe_5 , 8 – β - Cu_2GeSe_3 + α - Cu_6GeSe_5 , 9 – α - Cu_2GeSe_3 + α - Cu_6GeSe_5 , 10 – L + β - Cu_2GeSe_3 , 11 – L + GeSe_2 , 12, 13 – α - Cu_2GeSe_3 + β - Cu_2GeSe_3 , 14 – β - Cu_2GeSe_3 + GeSe_2 , 15 – α - Cu_2GeSe_3 + GeSe_2 , 16 – β - Cu_6GeSe_5 , 17 – α - Cu_6GeSe_5 , 18 – β - Cu_2GeSe_3 , 19 – α - Cu_2GeSe_3 .

Рис. 1.14. Діаграма фазових рівноваг системи $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{GeSe}_2$ [51]: 1 – L, 2 – L + α' - Cu_2Se , 3 – L + γ - Cu_8GeSe_6 , 4 – L + Cu_2GeSe_3 , 5 – α' - Cu_2Se + γ - Cu_8GeSe_6 , 6 – γ - Cu_8GeSe_6 + Cu_2GeSe_3 , 7 – L + Cu_2GeSe_3 , 9 – α' - Cu_2Se + β - Cu_8GeSe_6 , 10 – Cu_2GeSe_3 + GeSe_2 , 11 – α - Cu_2Se + β - Cu_8GeSe_6 , 12 – α - Cu_2Se + α - Cu_8GeSe_6 , 13 – α - Cu_8GeSe_6 + Cu_2GeSe_3 .

Cu_2SnS_3 плавиться конгруентно за температури 1123 К. Сполуки Cu_4SnS_4 і $\text{Cu}_2\text{Sn}_4\text{S}_9$ утворюються за твердофазними реакціями $\text{Cu}_2\text{SnS}_3 + \text{Cu}_2\text{S} \Leftrightarrow \text{Cu}_2\text{Sn}_4\text{S}_9$ і $\text{Cu}_4\text{Sn}_3\text{S}_8 + 5\text{SnS}_2 \Leftrightarrow 2\text{Cu}_2\text{Sn}_4\text{S}_9$ за температур 1083 К та 938 К відповідно. $\text{Cu}_4\text{Sn}_3\text{S}_8$ утворюється за перитектичною

реакцією $L + \text{Cu}_2\text{SnS}_3 \rightleftharpoons \text{Cu}_4\text{Sn}_3\text{S}_8$ і існує в інтервалі температур 658 – 1063 К. У системі існують три нонваріантні точки – дві евтектичні і одна перитектична з координатами: 31 мол. % SnS_2 і 1093 К, 77 мол. % SnS_2 і 1043 К, 70 мол. % SnS_2 і 1063 К відповідно.

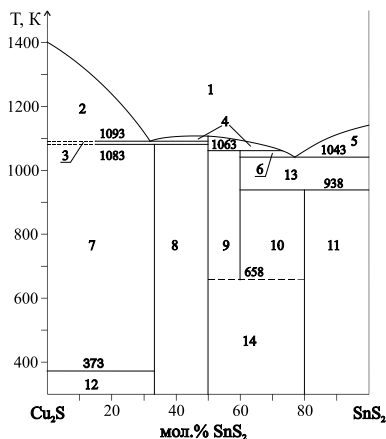


Рис. 1.15.

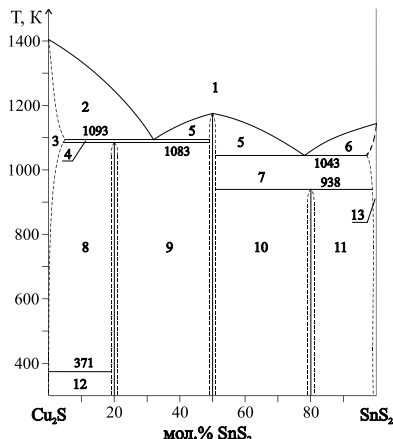


Рис. 1.16.

Рис. 1.15. Діаграма фазових рівноваг системи $\text{Cu}_2\text{S} - \text{SnS}_2$ [57]: 1 – L, 2 – $L + \gamma''\text{-Cu}_2\text{S}$, 3 – $\gamma''\text{-Cu}_2\text{S} + \text{Cu}_2\text{SnS}_3$, 4 – $L + \text{Cu}_2\text{SnS}_3$, 5 – $L + \text{SnS}_2$, 6 – $L + \text{Cu}_4\text{Sn}_3\text{S}_8$, 7 – $\gamma''\text{-Cu}_2\text{S} + \text{Cu}_4\text{Sn}_4$, 8 – $\text{Cu}_4\text{Sn}_4 + \text{Cu}_2\text{SnS}_3$, 9 – $\text{Cu}_2\text{SnS}_3 + \text{Cu}_4\text{Sn}_3\text{S}_8$, 10 – $\text{Cu}_4\text{Sn}_3\text{S}_8 + \text{Cu}_2\text{Sn}_4\text{S}_9$, 11 – $\text{Cu}_2\text{Sn}_4\text{S}_9 + \text{SnS}_2$, 12 – $\gamma'\text{-Cu}_2\text{S} + \text{Cu}_4\text{Sn}_4$, 13 – $\text{Cu}_4\text{Sn}_3\text{S}_8 + \text{SnS}_2$, 14 – $\text{Cu}_2\text{SnS}_3 + \text{Cu}_2\text{Sn}_4\text{S}_9$.

Рис. 1.16. Діаграма фазових рівноваг системи $\text{Cu}_2\text{S} - \text{SnS}_2$ [41]: 1 – L, 2 – $L + \gamma''\text{-Cu}_2\text{S}$, 3 – $\gamma''\text{-Cu}_2\text{S} + \text{Cu}_2\text{SnS}_3$, 4 – $\gamma''\text{-Cu}_2\text{S} + \text{Cu}_2\text{SnS}_3$, 5 – $L + \text{Cu}_2\text{SnS}_3$, 6 – $L + \psi$, 7 – $\text{Cu}_2\text{SnS}_3 + \psi$, 8 – $\gamma''\text{-Cu}_2\text{S} + \text{Cu}_8\text{SnS}_6$, 9 – $\text{Cu}_8\text{SnS}_6 + \text{Cu}_2\text{SnS}_3$, 10 – $\text{Cu}_2\text{SnS}_3 + \text{Cu}_2\text{Sn}_4\text{S}_9$, 11 – $\text{Cu}_2\text{Sn}_4\text{S}_9 + \psi$, 12 – $\gamma'\text{-Cu}_2\text{S} + \text{Cu}_8\text{SnS}_6$, 13 – ψ .

Згідно з [41] у системі $\text{Cu}_2\text{S} - \text{SnS}_2$ виявлено три фази: Cu_2SnS_3 , $\text{Cu}_2\text{Sn}_4\text{S}_9$ і Cu_8SnS_6 (рис. 1.16). Утворення двох перших сполук відбувається так, як це описано в [57].

Відмінність полягає у значенні температури плавлення сполуки Cu_2SnS_3 , яка за даними [41] становить 1173 К. Cu_8SnS_6 утворюється за твердофазною реакцією $3\text{Cu}_2\text{S} + \text{Cu}_2\text{SnS}_3 \rightleftharpoons \text{Cu}_8\text{SnS}_6$ за температури 1083 К. Межі твердих розчинів на основі Cu_2S , SnS_2 і тернарних сполук становлять менше 2 мол. % відповідного компонента. В роботі [58] повідомляється про існування в системі $\text{Cu}_2\text{S} - \text{SnS}_2$ сполуки $\text{CuSn}_{3,75}\text{S}_8$.

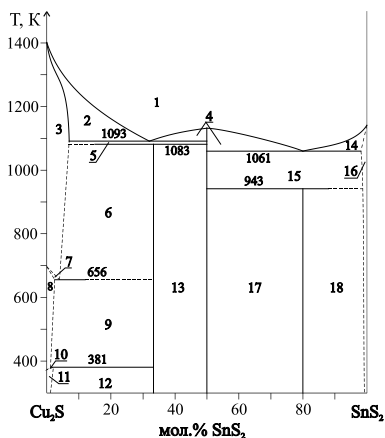


Рис. 1.17. Діаграма фазових рівноваг системи $\text{Cu}_2\text{S} - \text{SnS}_2$ [56]: 1 – L, 2 – L + $\gamma''\text{-Cu}_2\text{S}$, 3 – $\gamma''\text{-Cu}_2\text{S}$, 4 – L + Cu_2SnS_3 , 5 – $\gamma''\text{-Cu}_2\text{S} + \text{Cu}_2\text{SnS}_3$, 6 – $\gamma''\text{-Cu}_2\text{S} + \text{Cu}_4\text{SnS}_4$, 7 – $\gamma''\text{-Cu}_2\text{S} + \gamma'\text{-Cu}_2\text{S}$, 8 – $\gamma'\text{-Cu}_2\text{S}$, 9 – $\gamma'\text{-Cu}_2\text{S} + \text{Cu}_4\text{SnS}_4$, 10 – $\gamma'\text{-Cu}_2\text{S} + \gamma\text{-Cu}_2\text{S}$, 11 – $\gamma\text{-Cu}_2\text{S}$, 12 – $\gamma\text{-Cu}_2\text{S} + \text{Cu}_4\text{SnS}_4$, 13 – $\text{Cu}_4\text{SnS}_4 + \text{Cu}_2\text{SnS}_3$, 14 – L + ψ , 15 – $\text{Cu}_2\text{SnS}_3 + \psi$, 16 – ψ , 17 – $\text{Cu}_2\text{SnS}_3 + \text{Cu}_2\text{Sn}_4\text{S}_9$, 18 – $\text{Cu}_2\text{Sn}_4\text{S}_9 + \psi$.

Враховуючи існуючі в літературі протиріччя, автором роботи [56] проведене додаткове детальне дослідження даної системи (рис. 1.17). В цій роботі підтверджено існування трьох сполук: Cu_2SnS_3 , яка плавиться конгруентно за температури 1133 К, Cu_4SnS_4 ,

що утворюється за твердофазною реакцією $\text{Cu}_2\text{SnS}_3 + \text{Cu}_2\text{S} \Leftrightarrow \text{Cu}_4\text{SnS}_4$ за температури 1083 К і $\text{Cu}_2\text{Sn}_4\text{S}_9$, що утворюється за реакцією $\text{Cu}_2\text{SnS}_3 + 3\text{SnS}_2 \Leftrightarrow \text{Cu}_2\text{Sn}_4\text{S}_9$ за температури 943 К. Існування сполук $\text{Cu}_4\text{Sn}_3\text{S}_8$ і $\text{CuSn}_{3,75}\text{S}_8$ не підтверджено. Розчинність на основі вихідних компонентів не перевищує 2 мол. %. За температур 656 К і 381 К проходять процеси, які зумовлені поліморфними перетвореннями у Cu_2S . Кристалографічні характеристики тернарних сполук наведені в табл. 1.2.

1.2.1.4. Система $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{SnSe}_2$

Фазова діаграма системи $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{SnSe}_2$ була предметом дослідження авторів [59] (рис. 1.18), [60] (рис. 1.19) та [49] (рис. 1.20).

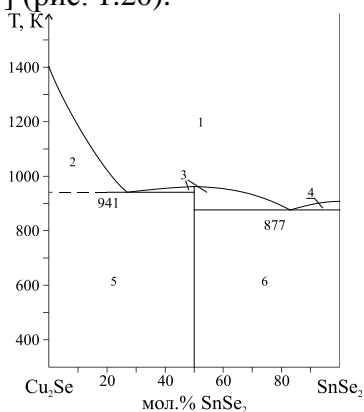


Рис. 1.18. Діаграма фазових рівноваг системи $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{SnSe}_2$ [59]: 1 – L, 2 – L + α' - Cu_2Se , 3 – L + Cu_2SnSe_3 , 4 – L + SnSe_2 , 5 – α' - Cu_2Se + Cu_2SnSe_3 , 6 – Cu_2SnSe_3 + SnSe_2 .

У системі знайдено одну сполуку складу Cu_2SnSe_3 , яка плавиться конгруентно за температури 963 К [59] або 968 К [61]. Координати евтектик, що утворюються між тернарною фазою і компонентами системи дещо відмінні: 17 мол. % Cu_2Se , 877 К і 73 мол. % Cu_2Se , 941 К [59];

16 мол. % Cu_2Se , 853 К і 78 мол. % Cu_2Se 938 К [60]; 20 і 56 мол. % Cu_2Se [49]. Розчинність на основі вихідних компонентів за евтектичної температури згідно з [49] складає 3 мол. % Cu_2Se і 10 мол. % SnSe_2 .

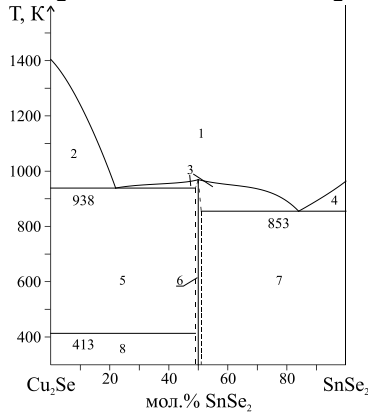


Рис. 1.19. Діаграма фазових рівноваг системи Cu_2Se – SnSe_2 [60]: 1 – L, 2 – L + α' - Cu_2Se , 3 – L + Cu_2SnSe_3 , 4 – L + SnSe_2 , 5 – α' - Cu_2Se + Cu_2SnSe_3 , 6 – Cu_2SnSe_3 , 7 – Cu_2SnSe_3 + SnSe_2 , 8 – α - Cu_2Se + Cu_2SnSe_3 .

Існування Cu_2SnSe_3 підтверджено також дослідженням поверхні ліквідусу системи Cu – Sn – Se [62]. Кристалографічні характеристики сполуки Cu_2SnSe_3 наведені в табл. 1.2.

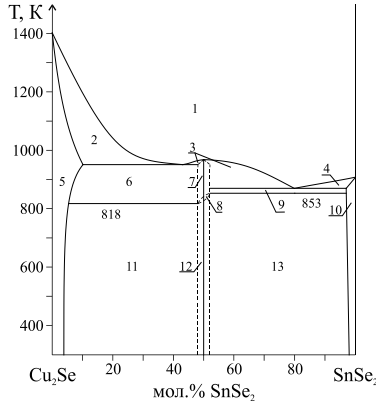


Рис. 1.20. Діаграма фазових рівноваг системи $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{SnSe}_2$ [49]: 1 – L, 2 – L + α' - Cu_2Se , 3 – β - Cu_2SnSe_3 , 4 – L + φ , 5 – α' - Cu_2Se , 6 – α' - Cu_2Se + β - Cu_2SnSe_3 , 7 – β - Cu_2SnSe_3 , 8 – α - Cu_2SnSe_3 + β - Cu_2SnSe_3 , 9 – β - Cu_2SnSe_3 + φ , 10 – φ , 11 – α' - Cu_2Se + α - Cu_2SnSe_3 , 12 + α - Cu_2SnSe_3 , 13 – α - Cu_2SnSe_3 + φ .

1.2.2. Діаграми фазових рівноваг систем $\text{HgX} - \text{D}^{\text{IV}}\text{X}_2$

1.2.2.1. Система $\text{HgS} - \text{GeS}_2$

Згідно з [63] і [64] в системі $\text{HgS} - \text{GeS}_2$ (рис. 1.21) утворюється дві сполуки: HgGe_2S_5 за твердофазною реакцією: $7\text{GeS}_2 + \text{Hg}_4\text{GeS}_6 \Leftrightarrow 4\text{HgGe}_2\text{S}_5$ за температури 838 К і Hg_4GeS_6 за перитектичною – $\text{L} + \text{HgS} \Leftrightarrow \text{Hg}_4\text{GeS}_6$ за температури 993 К. За температури 668 К сполука Hg_4GeS_6 зазнає поліморфного перетворення. Координати евтектичної точки – 44 мол. % HgS і 853 К, перитектичної точки – 68 мол. % HgS і 993 К. Згідно з [65] в системі $\text{HgS} - \text{GeS}_2$ існує область склоутворення, яка простягається до 60 мол. % HgS .

Кристалографічні характеристики сполуки Hg_4GeS_6 наведені в табл. 1.2, відомості про кристалічну структуру сполуки HgGe_2S_5 в літературних джерелах відсутні.

1.2.2.2. Система HgSe – GeSe₂

Дослідженню системи HgSe – GeSe₂ присвячені роботи [63], [64], [66 – 72] і [73]. Згідно з [68] в системі існує сполука Hg₂GeSe₄, що утворюється за перитектичною реакцією за температури 893 К, L + HgSe ⇌ Hg₂GeSe₄ (рис. 1.22).

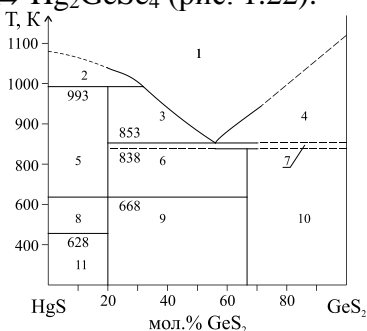


Рис. 1.21.

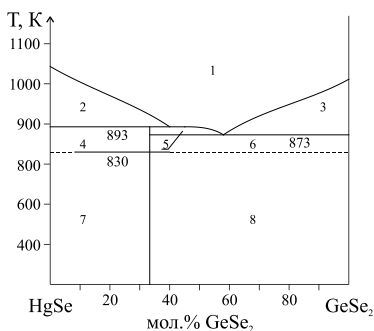


Рис. 1.22.

Рис. 1.21. Діаграма фазових рівноваг системи HgS – GeS₂ [64]: 1 – L, 2 – L + δ'-HgS, 3 – L + β-Hg₄GeS₆, 4 – L + GeS₂, 5 – δ'-HgS + β-Hg₄GeS₆, 6 – β-Hg₄GeS₆ + HgGe₂S₅, 7 – β- Hg₄GeS₆ + GeS₂, 8 – δ'-HgS + α-Hg₄GeS₆, 9 – α-Hg₄GeS₆ + HgGe₂S₅, 10 – HgGe₂S₅ + GeS₂, 11 – δ-HgS + α-Hg₄GeS₆.

Рис. 1.22. Діаграма фазових рівноваг системи HgSe – GeSe₂ [69]: 1 – L, 2 – L + HgSe, 3 – L + GeSe₂, 4 – HgSe + β-Hg₂GeSe₄, 5 – L + β-Hg₂GeSe₄, 6 – β-Hg₂GeSe₄ + GeSe₂, 7 – HgSe + α-Hg₂GeSe₄, 8 – α-Hg₂GeSe₄ + GeSe₂.

Координати перитектичної точки – 60 мол. % HgSe, евтектичної – 42 мол.% HgSe і 873 К. Сполука Hg₂GeSe₄ за температури 830 К зазнає поліморфного перетворення. НТР-модифікація Hg₂GeSe₄ кристалізується в структурному типі кадмій тіогалату. Структура ВТР-модифікації не встановлена. Згідно з [74– 76] в системі HgSe – GeSe₂ існує область склоутворення, яка простягається до 54 мол. % HgSe.

Кристалографічні характеристики сполуки Hg_2GeSe_4 наведені в табл. 1.2.

1.2.2.3. Система $\text{HgS} - \text{SnS}_2$

Система $\text{HgS} - \text{SnS}_2$ (рис. 1.23) є квазібінарним перетином потрійної системи $\text{Hg} - \text{Sn} - \text{S}$ [64] і [77] та відноситься до евтектичного типу. Координати евтектики: 920 К і 48 мол. % HgS . На основі бінарних сполук за температури 700 К тверді розчини мають протяжність 0 – 2 та 99 – 100 мол. % SnS_2 .

1.2.2.4. Система $\text{HgSe} - \text{SnSe}_2$

Система $\text{HgSe} - \text{SnSe}_2$ (рис. 1.24) є квазібінарним розрізом потрійної системи $\text{Hg} - \text{Sn} - \text{Se}$ [63], [64], [71] і [72], на якому утворюється сполука Hg_2SnSe_4 за реакцією $\text{L} + \text{HgSe} \Leftrightarrow \text{Hg}_2\text{SnSe}_4$ за температури 853 К.

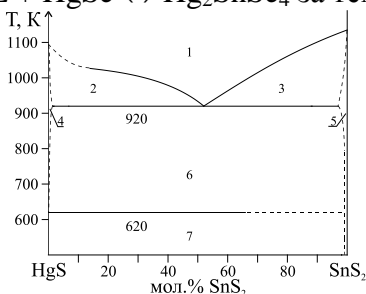


Рис. 1.23.

Рис. 1.23. Діаграма фазових рівноваг системи $\text{HgS} - \text{SnS}_2$ [64]: 1 – L, 2 – L + δ' - HgS , 3 – L + ψ , 4 – δ' - HgS , 5 – ψ , 6 – δ' - HgS + ψ , 7 – δ - HgS + ψ .

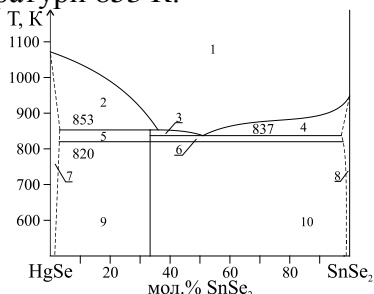


Рис. 1.24.

Рис. 1.24. Діаграма фазових рівноваг системи $\text{HgSe} - \text{SnSe}_2$ [71]: 1 – L, 2 – L + β , 3 – L + β - Hg_2SnSe_4 , 4 – L + ϕ , 5 – β + β - Hg_2SnSe_4 , 6 – β - Hg_2SnSe_4 + ϕ , 7 – β , 8 – ϕ , 9 – β + α - Hg_2SnSe_4 , 10 – α - Hg_2SnSe_4 + ϕ .

За температури 820 К Hg_2SnSe_4 зазнає поліморфного

перетворення. НТР-модифікація Hg_2SnSe_4 ізоструктурна до Hg_2GeSe_4 . Структура ВТР-модифікації не досліджена, але на думку авторів дослідження [72] її, а також ВТР-модифікацію Hg_2GeSe_4 , можна віднести до структурного типу сфалериту. Координати евтектичної точки: 837 К і 51 мол. % SnSe_2 , перитектичної точки 853 К і 36 мол. % SnSe_2 . Фізико-хімічні характеристики сполуки Hg_2SnSe_4 наведені в табл. 1.2.

1.2.3. Діаграми фазових рівноваг систем $\text{Cu}_2\text{X} - \text{HgX}$ (X – S, Se)

1.2.3.1. Система $\text{Cu}_2\text{S} - \text{HgS}$

Система $\text{Cu}_2\text{S} - \text{HgS}$ досліджувалась в роботах [78] і [79]. Згідно з [78] дана система є квазібінарним розрізом потрійної системи $\text{Cu} - \text{Hg} - \text{S}$ і відноситься до діаграм стану з евтектичним типом взаємодії (рис. 1.25). Координати евтектики: 963 К і 58 мол. % HgS [78] або 976 К і 74 мол. % HgS [79].

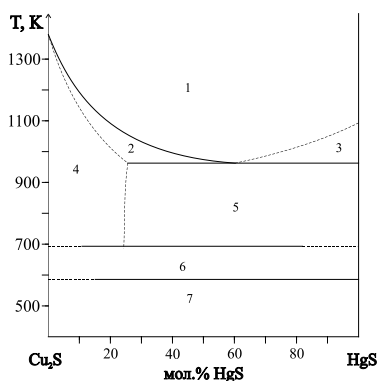


Рис. 1.25. Діаграма фазових рівноваг системи $\text{Cu}_2\text{S} - \text{HgS}$ [78]: 1 – L, 2 – L + γ'' - Cu_2S , 3 – L + δ' - HgS , 4 – γ'' - Cu_2S , 5 – γ'' - Cu_2S + δ' - HgS , 6 – γ' - Cu_2S + δ' - HgS , 7 – γ' - Cu_2S + δ - HgS .

1.2.3.2. Система Cu₂Se – HgSe

Даних по дослідженню взаємодії компонентів в системі Cu₂Se – HgSe в доступних нам літературних джерелах не знайдено, але аналіз відомих діаграм аналогічного типу A^I₂X – B^{II}X (A^I – Cu, Ag; B^{II} – Zn, Cd, Hg; X – S, Se, Te) [80 – 86] дозволяє прогнозувати певні закономірності у їх взаємодії. Це зокрема: відсутність потрійних проміжних фаз; евтектична взаємодія між компонентами; евтектична точка буде знаходитись ближче до HgSe, як більш легкоплавкої фази; утворення твердих розчинів незначної протяжності на основі вихідних компонентів.

Таблиця 1.2.

Кристалографічні характеристики тернарних сполук

Сполука	ПГ	Параметри ґратки, нм			Лі-ра
		<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	
Cu ₈ GeS ₆	<i>Pmn2</i> ₁	0,7042	0,6966	0,9869	[87]
Cu ₄ GeS ₄	<i>P2</i> ₁ / <i>c</i>	0,9790	1,3205	0,9942	[43]
		$\beta = 100^{\circ}54'$			
Cu ₂ GeS ₃	<i>Cc</i>	0,6449	1,1319	0,6428	[88]
		$\beta = 108^{\circ}22'$			
Cu ₂ GeS ₃	<i>Imm2</i>	1,1321	0,3766	0,5210	[89]
– // –	<i>B2</i> / <i>m</i>	0,7464	2,238	1,064	[90]
		$\gamma = 91,52^{\circ}$			
Cu ₂ GeSe ₃	<i>Imm2</i>	1,1860	0,3960	0,5485	[91]
α -Cu ₈ GeSe ₆	<i>P6</i> ₃ <i>cm</i>	1,2643	–	1,1757	[50]
β -Cu ₈ GeSe ₆	<i>P6</i> ₃ <i>cm</i>	0,7316	–	1,1768	[92]
Cu ₂ SnS ₃	<i>F43m</i>	0,5430	–	–	[52]
	<i>Cc</i>	0,6653	1,1537	0,6665	[93]
		$\beta = 109^{\circ}65'$			
Cu ₂ Sn ₄ S ₉	<i>F4</i> ₁ <i>3</i>	0,104	–	–	[57]
Cu ₄ SnS ₄	<i>Pnma</i>	1,3558	0,7681	0,6412	[94]
Cu ₂ SnSe ₃	<i>F43m</i>	0,5687	–	–	[62]
– // –	<i>Cc</i>	0,6594	1,2159	0,6608	[95]

Сполука	ПГ	Параметри ґратки, нм			Лі-ра
		<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	
		$\beta = 108^\circ 34'$			
Hg_4GeS_6	<i>Cc</i>	0,1234	0,7127	1,2360	[63]
		$\beta = 109^\circ 16'$			
Hg_2GeSe_4	$I\bar{4}$	0,5691	–	1,1128	[66]
Hg_2SnSe_4	$I\bar{4}$	0,5779	–	1,1558	[72]

1.3. Системи $\text{Cu}_2\text{D}^{\text{IV}}\text{X}_3 - \text{HgX}$

1.3.1. Система $\text{Cu}_2\text{GeS}_3 - \text{HgS}$

Побудована за результатами ДТА, МСА та ХФА [96] діаграма стану системи $\text{Cu}_2\text{GeS}_3 - \text{HgS}$ зображена на рис. 1.26. У цій системі при співвідношенні вихідних компонентів 1:1 утворюється тетрарна сполука $\text{Cu}_2\text{HgGeS}_4$, яка має конгруентний характер плавлення за температури 1029 К і дві поліморфні модифікації.

У системі встановлено також існування ще однієї тетрарної сполуки складу $\text{Cu}_2\text{Hg}_3\text{GeS}_6$ (75 мол. % HgS), що утворюється за перитектичною реакцією $\text{L} + \text{Cu}_2\text{HgGeS}_4 \Leftrightarrow \text{Cu}_2\text{Hg}_3\text{GeS}_6$ за температури 1099 К. При досягненні температури 979 К вона розпадається за реакцією $\text{Cu}_2\text{Hg}_3\text{GeS}_6 \Leftrightarrow \text{Cu}_2\text{HgGeS}_4 + \text{HgS}$. Взаємодія $\text{Cu}_2\text{HgGeS}_4$ з компонентами перерізу має евтектичний характер. Координати евтектик: 1197 К, 37 мол. % HgS та 1010 К, 93 мол. % HgS .

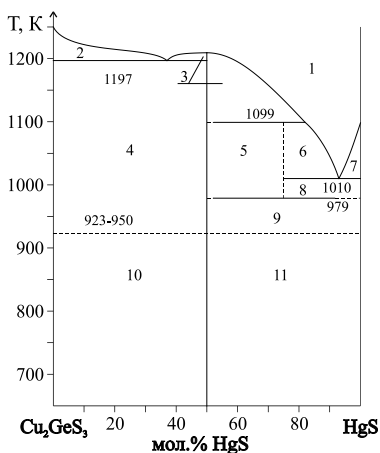


Рис. 1.26. Діаграма стану системи $\text{Cu}_2\text{GeS}_3 - \text{HgS}$: 1 – L, 2 – L + Cu_2GeS_3 , 3 – L + $\beta\text{-Cu}_2\text{HgGeS}_4$, 4 – Cu_2GeS_3 + $\beta\text{-Cu}_2\text{HgGeS}_4$, 5 – $\beta\text{-Cu}_2\text{HgGeS}_4$ + $\text{Cu}_2\text{Hg}_3\text{GeS}_6$, 6 – L + $\text{Cu}_2\text{Hg}_3\text{GeS}_6$, 7 – L + HgS , 8 – $\text{Cu}_2\text{Hg}_3\text{GeS}_6$ + HgS , 9 – $\beta\text{-Cu}_2\text{HgGeS}_4$ + HgS , 10 – Cu_2GeS_3 + $\alpha\text{-Cu}_2\text{HgGeS}_4$, 11 – $\alpha\text{-Cu}_2\text{HgGeS}_4$ + HgS .

1.3.2. Система $\text{Cu}_2\text{GeSe}_3 - \text{HgSe}$

Система $\text{Cu}_2\text{GeSe}_3 - \text{HgSe}$ досліджувалась в роботі [97]. Автори цієї роботи підтвердили існування тетравної фази $\text{Cu}_2\text{HgGeSe}_4$, яка має конгруентний характер плавлення за температури 1010 К (рис. 1.27).

Взаємодія $\text{Cu}_2\text{HgGeSe}_4$ з компонентами системи має евтектичний характер. Координати евтектик: 870 К, 65 мол.% HgSe та 940 К, 30 мол. % HgSe .

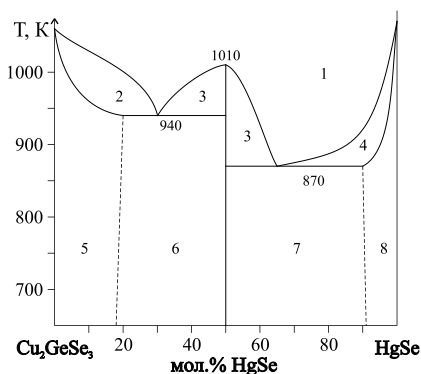


Рис. 1.27. Діаграма стану системи $\text{Cu}_2\text{GeSe}_3 - \text{HgSe}$: 1 – L, 2 – L + α , 3 – L + $\text{Cu}_2\text{HgGeSe}_4$, 4 – L + β , 5 – α , 6 – α + $\text{Cu}_2\text{HgGeSe}_4$, 7 – $\text{Cu}_2\text{HgGeSe}_4$ + β , 8 – β .

1.3.3. Система $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3 - \text{HgSe}$

Система $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3 - \text{HgSe}$ досліджувалась в роботах [97] та [98]. Згідно з [97] у системі утворюється сполука $\text{Cu}_2\text{HgSnSe}_4$, яка плавиться конгруентно за температури 983 К (рис. 1.28) і утворює неперервний ряд твердих розчинів (НРТР) з Cu_2SnSe_3 . Між $\text{Cu}_2\text{HgSnSe}_4$ та HgSe утворюється евтектика з координатами евтектичної точки 75 мол. % HgSe і 973 К.

За даними [98] у системі $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3 - \text{HgSe}$ (рис. 1.29) утворюється сполука $\text{Cu}_2\text{HgSnSe}_4$, яка має конгруентний характер плавлення за температури 970 К. З вихідними компонентами системи $\text{Cu}_2\text{HgSnSe}_4$ утворює евтектики: зі сторони HgSe евтектика має координати 70 мол. % HgSe і 925 К, зі сторони Cu_2SnSe_3 евтектична точка має координати 25 мол. % HgSe і 900 К.

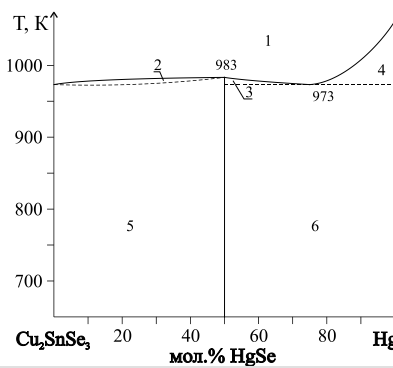


Рис. 1.28.

Рис. 1.28. Діаграма стану системи $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3 - \text{HgSe}$ [97]: 1 – L, 2 – L + α , 3 – L + $\text{Cu}_2\text{HgSnSe}_4$, 4 – L + HgSe, 5 – α , 6 – α + HgSe.

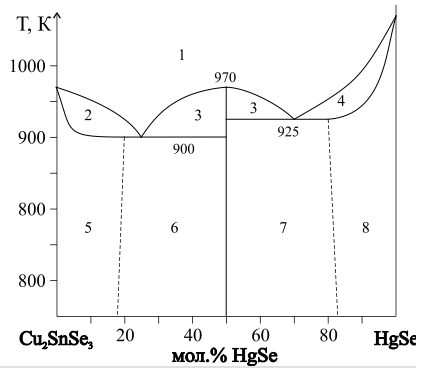


Рис. 1.29.

Рис. 1.29. Діаграма стану системи $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3 - \text{HgSe}$ [98]: 1 – L, 2 – L + α , 3 – L + $\text{Cu}_2\text{HgSnSe}_4$, 4 – L + β , 5 – α , 6 – α + $\text{Cu}_2\text{HgSnSe}_4$, 7 – $\text{Cu}_2\text{HgSnSe}_4$ + β , 8 – β .

Бібліографія

1. Полупроводниковые халькогениды и сплавы на их основе / [Абрикосов Н. Х., Банкина В. Ф., Порецкая Л. В. и др.]. М.: Наука, 1975. 219.
2. Асадов Ю. Г., Джабраилова Г. А., Насиров В. И. Структурные превращения в Cu_2Se / Журн. неорганической химии. 1972. 8(6). 1144-1146.
3. Биленький Б. Ф., Филатова А. К. Сульфид ртути: получение и применение / г. Львов: Высшая школа, 1985. – 190 с.
4. Лю Цюнь-хуа, Пашинкин А. С., Новосёлова А. В. Исследование системы германий – сера / ДАН СССР. 1963. 151(6). 1335-1336.
5. Viaenne W., Moh H. The condensed germanium – sulfur system / Neues Jb. Mineral Monatsh. 1970. 6. 283-385.

6. Rubenstein By M., Roland G. A monoclinic modification of germanium disulfide, GeS_2 / Acta Cryst. B. 1971. 27. 505-506.
7. Dittmar G., Schäfer H. Die Kristallstruktur von H.T.- GeS_2 / Acta Cryst. B. 1975. 31. 2060-2064.
8. Dittmar G., Schäfer H. Die Kristallstruktur von L.T.- GeS_2 / Acta Cryst. B. 1976. 32. 1188-1192.
9. Блецкан Д. И., Митровицкий И. М., Стефанович В. А. Полиморфизм дисульфида германия / Кристаллография. 1987. 32(2). 385-393.
10. Голубков А. В., Дубровский Г. Б., Шелых А. Х. Получение и свойства кристаллов дисульфида германия / Физика и техника полупроводников. 1998. 32(7). 827-828.
11. Лю Цюнь-хуа, Пашинкин А. С., Новоселова А. В. Исследование системы германий – селен / ДАН СССР. 1962. 46(5). 1092-1093.
12. Лю Цюнь-хуа, Пашинкин А. С., Новоселова А. В. О диселениде германия / Журн. неорган. химии. 1962. 7(9). 2159-2161.
13. Виноградова Г. З., Дембовский С. А., Сивкова Н. Б. Уточнение диаграммы состояния системы Ge – Se в области $\text{GeSe} - \text{GeSe}_2$ / Журн. неорган. химии. 1968. 13(7). 2029.
14. Карабанов С. Г., Зломанов В. П., Новосёлова А. В. Исследование системы германий – селен / Вестн. МГУ. Сер. химия. 1968. 9(3). 96-98.
15. Ross L., Bourgon M. Germanium – selenium phase diagram / Canad. J. Chem. 1969. 47(14). 2555-2559.
16. Глазов В. М., Ситулина О. В. Физико-химический анализ двойных жидких систем $\text{A}^{\text{IV}} - \text{Se}$ / ДАН СССР. 1969. 187(4)4. 799-802.

17. Bensousan M., Brenac A., Thomas J. Trovc P. Elaboration de monocristaux de GeSe_2 / J. Crystal Growth. 1972. 15(1). 79-80.
18. Burgeat J., Le Roux G., Brenac A. Sur une nouvelle forme cristalline de GeSe_2 / J. Apl. Cryst. 1975. V.8(2). 325-327.
19. Dittmar G., Schäfer H. Die Kristallstruktur von germanium dieselenid / Acta Cryst. B. 1976. 32. 2726-2728.
20. Ipser H., Gambino M., Schuster W. The germanium – selenium phase diagram / Monatsh. Chem. 1982. 113(4). 389-398.
21. Глазов В. П., Павлова Л. М., Гаев Д. С. Исследование характера фазовых равновесий в системе Ge – Se методами ДТА / 9 Всесоюзн. совещание по термографическому анализу. Тез. докл. / г. Ужгород. 1985. 142-143.
22. Gorbale A. B., Abbashian R. The Ge – Se (germanium – selenium) system / Bull. Alloy. Phase Diagr. 1990. 11(3). 257-263.
23. Виноградова Г. З. Стеклообразование и фазовые равновесия в халькогенидных системах. / М.: Наука, 1984. 174.
24. Дембовский С. А., Виноградова Г. З., Пашинкин А. С. Кристаллизация стекол системы Ge – Se / Журн. неорган. химии. 1965. 10(7). 1657-1660.
25. Борисова З. У. Химия стеклообразных полупроводников / Л.: ЛГУ. 1972. 247.
26. Орлова Г. М., Образцов А. А. О характере взаимодействия в халькогенидных стеклах по данным исследования их кристаллизации / Структура и свойства кристаллических полупроводников / М.: Наука. 1976. 62-66.
27. Nielsen S. Note on the preparation and properties of glasses containing germanium disulfide / Infrared Phys. 1962. 2. 117-119.

28. Kawamoto Y., Tsuchihashi S. Glass-forming regions and structure of glasses in the system Ge – S / J. Amer. Ceram. Soc. 1969. 52(11). 626-627.
29. Feltz A., Lippman F. Zur glasbildung im system germanium selenium / Z. Anorg. und Allg. Chem. 1973. 398(2). 157-166.
30. Караханова М. И., Пашинкин А. С., Новоселова А. В. О диаграмме плавкости олово – сера / Неорган. материалы. 1966. 2(6). 991-996.
31. Караханова М. И., Пашинкин А. С., Новоселова А. В. О диаграмме плавкости системы олово – селен / Неорган. материалы. 1966. 2(7). 138-141.
32. Гаськов А. М., Зломанов В. П., Сапожников Ю. А., Новоселова А. В. Изучение диаграммы состояния системы олово – селен / Вестн. МГУ. Сер. химия. 1968. 10(4). 48-51.
33. Асадов Ю. Г., Джафаров К. М., Асадова С. Ю. Рентгенографическое исследование катионного замещения в Cu_2Se / Неорган. материалы. 2000. 36(5). 542-544.
34. Безбородова В. М., Бублик В. П., Столяров О. Г., Инденбаум Г. В. / Сб. “Халькогениды цинка, кадмия и ртути”. Труды МИСиС / М.: “Металлургия”. 1973. 73. 98.
35. Prewitt C. T., Young H. S. Germanium and silicon disulfides: Structure and synthesis / Science. 1965. 149(3383). 535-537.
36. Zachariasen W. H. The Crystal Structure of Germanium Disulphide / J. Chem. Phys. 1936. 4. 618-619.
37. MacLachlan M. J., Petrov S., Bedard R. L., Manners I., Ozin G. A. Synthesis and Crystal Structure of δ - GeS_2 . The First Germanium Sulfide with an Expanded Framework Structure / Angew. Chem. Int. Ed. 1998. 37. 2075-2079.

38. Хансен М., Андерко К. Структуры двойных сплавов. – М.: Металлургия, 1962. – Т.1. – 608 с.
39. Fiorentini Potenza M., Elli M., Cambi L. Solfogermanati cuprosi // Atti Accad. naz. Lincei-Rend. Sc. fis. mat e nat. – 1962. – V.32, №2. – P.185-191.
40. Khanafer M., Rivet J., Flahaut J. Étude du systeme $\text{Cu}_2\text{S} - \text{GeS}_2$. Surstructure du composé Cu_2GeS_3 . Transition de phase de Cu_8GeS_6 // Bull. Soc. Chim. France. – 1972. – №137. – P.859-862.
41. Зотова Т.В., Карагодин Ю.А. Исследование характера фазового равновесия в тройных системах $\text{Cu} - \text{Ge}(\text{Sn}) - \text{S}$ по разрезам $\text{Ge}(\text{Sn})\text{S}_2 - \text{Cu}_2\text{S}$ // Сб. науч. трудов по проблемам микроэлектроники. – М.: МИЭТ. – 1976. – Вып. XXVIII. – С.174-181.
42. Глазов В.М., Павлова Л.М., Карагодин Ю.А. О диссоциации тройных конгруэнтно плавящихся соединений, образующихся в системах одноименных халькогенидов Cu и $\text{Ge}(\text{Sn})$ // Изв. АН СССР Неорган. материалы. – 1978. – Т.14, №5. – С.824-826.
43. Chen Xue-an, Onoda M., Wada H., Sato A., Nozaki R., Herbst-Irmer R. Preparation, Electrical Properties, Crystal Structure, and Electronic Structure of Cu_4GeS_4 / J. Solid State Chem. 1999. 145. 204-211.
44. Ishii M., Onoda M., Chen Xue-an, Wada H. Vibrational spectra and phase transitions of Cu_8MX_6 ($\text{M} - \text{Si}, \text{Ge}$; $\text{X} - \text{S}, \text{Se}$) and Cu_4GeS_4 / Solid State Ionics. 2000. 136. 403-407.
45. Rivet J., Flahaut J., Laruelle P. Sur un groupe de composés ternaires a structure tetraedrique / C.r. Acad. Sci. 1963. 257(1). 161-164.
46. Rivet J. Contribution a l'etude de quelques combinaisons ternaires sulfurees, seleniees ou tellurees du cuivre avec les elements du groupe IV b / Ann. Chim. 1965. 10(5-6), 243-270.

47. Garcaly G., Chézean N., Rivet J., Flahaut J. Description du système $\text{GeSe}_2 - \text{Cu}_2\text{Se}$. Transition de phases du composé Cu_8GeSe_6 / Bull. Soc. Chim. Franse. 1973. 4 1191-1195.
48. Sharma B. B., Singh H. Stability of the tetrahedral phase in $\text{Cu} - \text{Ge} - \text{Se}$ system / J. Solid State Chem. 1974. 11(4). 285-293.
49. Зотова Т. В., Карагодин Ю. А. Исследование характера фазового равновесия в системах $\text{Cu} - \text{Ge}(\text{Sn}) - \text{Se}$ по разрезам $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{Ge}(\text{Sn})\text{Se}_2$ / Сб. науч. тр. по пробл. микроэлектрон / М.: МИЭТ. 1975. XXI. 57-61.
50. Рогачева Е. П., Мелихова А. Н., Панасенко Н. М. Исследование системы $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{GeSe}_2$ / Изв. АН СССР Неорган. материалы. 1975. 11(5). 839-843.
51. Romanyuk Ya. E., Parasyuk O. V. Phase equilibria in the quasi-ternary $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{ZnSe} - \text{GeSe}_2$ system / J. Alloys compd. 2003. 348. 195-202.
52. Палатник Л. С., Комник Ю. Ф., Белова Е. К., Антрощенко Л. В. Исследование тройных полупроводниковых соединений, содержащих медь и элементы IV и VI групп / Кристаллография. 1962. 6(6). 960-964.
53. Wang N. The three ternary phases in the system $\text{Cu} - \text{Sn} - \text{S}$ / N. Jb. Miner. Monatsh. 1977. 9. 424-431.
54. Коваленкер В. А., Малов В. С., Евстигнеева Т. Л., Вяльсов Л. Н. Мохит Cu_2SnS_3 – новый сульфид олова и меди / Зап. ВМО. 1982. 1(111). 110-114.
55. Wu D., Knowles C., Chang L. Y. Coppertin sulphides in the system $\text{Cu} - \text{Sn} - \text{S}$ / Miner. Mag. 1986. 50(6). 323-325.
56. Піскач Л. В. Фазові рівноваги в системах $\text{A}^{\text{I}}_2\text{X} - \text{CdX} - \text{C}^{\text{IV}}\text{X}_2$ ($\text{A}^{\text{I}} - \text{Cu}, \text{Ag}$; $\text{C}^{\text{IV}} - \text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}$; $\text{X} - \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$): Дис. ... канд. хім. наук: 02.00.01 / м. Луцьк. 1997. 161.
57. Khanafer M., Rivet J., Flahaut J. Étude du ternaire $\text{Cu} - \text{Sn} - \text{S}$. Diagrammes d'équilibre des systèmes: $\text{Cu}_2\text{S} - \text{SnS}$,

- $\text{Cu}_2\text{S} - \text{Sn}_2\text{S}_3$ et $\text{Cu}_2\text{S} - \text{SnS}_2$. Étude cristallographique des composés Cu_4SnS_4 , Cu_2SnS_3 , $\text{Cu}_2\text{Sn}_4\text{S}_9$ et $\text{Cu}_4\text{Sn}_3\text{S}_8$ / Bull. Soc. Chim. France. 1974. 12. 2670-2676.
58. Jaulmes S., Julien-Pouzol M., Rivet J. Structure Cristalline du Sulfure de Cuivre et d'Etaine $\text{CuSn}_{3,75}\text{S}_8$ / Acta Cryst. B. 1988. 38. 51-54.
59. Rivet J., Laruelle P., Flahaut J., Fichet R. Diagrammes de phases des systèmes $\text{SnSe} - \text{Cu}_2\text{Se}$ et $\text{SnSe}_2 - \text{Cu}_2\text{Se}$. Phénomène ordre-désordre et conductivité thermique du composé Cu_2SnSe_3 / Bull. Soc. Chim. France. 1970. 5. 1667-1670.
60. Бергер Л. И., Котина Е. Г. Диаграммы систем $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{SnSe}_2$, $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3 - \text{SnSe}$ и $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{SnSe}$ / Изв. АН СССР Неорган. материалы. 1973. 9(3). 368-370.
61. Бергер Л. И., Котина Е. Г., Обозненко Ю. В., Ободовская А. Е. Исследование разрезов системы $\text{Cu} - \text{Sn} - \text{Se}$ / Изв. АН СССР Неорган. материалы. 1973. 9(2). 225-230.
62. Аскеров Ф. Г. Физико-химическое взаимодействие в тройных системах $\text{Cu} - \text{Sn} - \text{Se}(\text{Te})$ и свойства образующихся фаз. Автореф. дис. ... канд. хим. наук: 02.00.01 / м. Баку. 1992. 20.
63. Ворошилов Ю. В., Мотря С. Ф., Семрад Е. Е. Фазовые равновесия в системах $\text{Hg} - \text{Ge}(\text{Sn}) - \text{S}(\text{Se})$ и кристаллическая структура соединений / 5 Всес. конф. по кристаллохимии интермет. соедин. Тезисы докл. / г. Львов. 1989. 66.
64. Мотря С. Ф. Тройные системы ртуть – германий(олово) – сера(селен) / В сб.: Получение и свойства сложных полупроводников / г. Киев: УМК ВО. 1991. 17-26.
65. Нечипорук Б. Д., Філоненко В. В., Олексюк І. Д., Парасюк О. В., Петрусь І. І. Оптичні та фізико-хімічні властивості стекол системи $\text{GeS}_2 - \text{HgS}$ / Наукова конференція “Релаксаційно-, нелінійно-, та

- акустичнооптичні процеси; матеріали: вирощування й оптичні властивості” / м. Луцьк. 1999. 48.
66. Hahn H., Lorent C. Unter suchungen uber ternare chalkogenide. Uber tenare Sulfide und Selenide des Germaniums mit Zink, Cadmimn und Quecksilber / Naturwis. 1958. 45(24). 621-622.
 67. Serment I., Perez G., Hagenmuler P. Les systemes $\text{SiS}_2 - \text{MS}$ et $\text{GeS}_2 - \text{MS}$ ($\text{M} - \text{Cd}, \text{Hg}$) entre 800 et 1000 °C / Bull. Soc. Chim. Fr. 1971. 2. 561-566.
 68. Quenez P., Maurer A., Gorohov O. Preparation et proprietes de monocristaux de composes de tipe A_4BX_6 ($\text{A} - \text{Cd}, \text{Hg}$; $\text{B} - \text{Ge}, \text{Si}$; $\text{X} - \text{S}, \text{Se}$) / J. Phys. 1975. 36(9). 83-87.
 69. Ворошилов Ю. В., Сливка В. Ю. Матеріали квантової електроніки на основі соединеній складного складу. Кристалічна структура / В сб.: Квантова електроніка / г. Київ: Наукова думка. 1980. 19. 38-60.
 70. Один І. Н., Галиулін Э. А., Новоселов А. В. Система $\text{Cd} - \text{Ge} - \text{Se}$ / Журн. неорган. хімії. 1985. 30(1). 201-206.
 71. Мотря С. Ф., Ворошилов Ю. В., Поторій М. В., Семрад Е. Е. Фазові рівноваги в системах $\text{Ge}(\text{Sn})\text{Se}_2 - \text{HgSe}$ / Укр. хім. журнал. 1986. 52(8). 807-809.
 72. Ворошилов Ю. В., Мотря С. Ф., Семрад Е. Е. Фазові рівноваги в системах ртуть – олово – сера (селен) / Журн. неорган. хімії. 1993. 38(6). 1061-1064.
 73. Ворошилов Ю. В., Мотря С. Ф., Семрад Е. Е. Фізико-хімічне дослідження системи $\text{Hg} - \text{Ge} - \text{Se}$ / Укр. хім. журнал. 1994. 60(2). 128-132.
 74. Парасюк О. В. Фазові рівноваги і склоутворення в квазіпотрійних системах $\text{A}^{\text{II}}\text{X} - \text{Ga}_2\text{X}_3 - \text{B}^{\text{IV}}\text{X}_2$ ($\text{A}^{\text{II}} - \text{Zn}, \text{Cd}, \text{Hg}$; $\text{B}^{\text{IV}} - \text{Ge}, \text{Sn}$; $\text{X} - \text{S}, \text{Se}$): Дис. ... канд. хім. наук: 02.00.01. / м. Луцьк. 1995. 166.

75. Олексеюк І. Д., Парасюк О. В., Божко В. В., Галян В. В., Петрусь І. І. Склоутворення в системах $Zn(Cd, Hg)Se - Ga_2Se_3 - GeSe_2$ / Всеукраїнська конференція “Актуальні проблеми фізико-хімії гетерогенних полімерних і дисперсних систем. Наукові записки Рівненського педінституту. м. Рівне. 1997. 3. 148-152.
76. Olekseyuk I. D., Bozhko V. V., Parasyuk O. V., Galyan V. V., Petrus` I. I. Physiko-chemical and physical properties of glasses of the $HgSe - GeSe_2$ system / J. Functional Materials. 1999. 6(3). 550-553.
77. Мотря С. Ф., Семрад Е.Е., Ворошилов Ю. В., Яцкович И. И. Физико-химическое исследование систем $HgS - SnS, HgS - SnS_2$ / Журн. неорган. химии. 1988. 33(8). 2103-2105.
78. Ollitrault-Fichet R., Rivet J., Flahaut J. Diagramme de phase du système $Hg - Cu - S$: étude du triangle $HgS - Cu_2S - S$ / J. Less-Common Met. 1984. 96. 49-62.
79. Кулаков М. И., Соколовская Ж. Д., Сорокин В. И. Система $HgS - Cu_{2-x}S$ / Изв. АН СССР Неорган. материалы. 1985. 21(4). 551-555.
80. Бундель А. А., Вишняков А. В., Зубковская В. Н. Растворимость Cu_2S в ZnS и CdS / Изв. АН СССР Неорган. материалы. 1970. 6(7). 1248-1251.
81. Мизецкая И. Б., Олейник Г. С., Трищук Л. И. Диаграмма состояния системы $Cu_{2-x}S - CdS$ / Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1982. 18(4). 684-685.
82. Томашик В. Н., Грыщив В. И. Диаграммы состояния систем на основе полупроводниковых соединений $A^{II}B^{VI}$ / К.: Наук. думка. 1982. 168.
83. Трищук Л. И., Олейник Г. С., Мизецкая И. Б. Фазовые равновесия в системах $Cu_{2-x}Te - ZnTe$ и $Cu_{2-x}Te - CdTe$ / Изв. АН СССР Неорган. материалы. 1984. 20(9). 1486-1489.

84. Трищук Л. И., Олейник Г. С., Мизецкая И. Б. Диаграмма состояния системы $\text{Cu}_{2-x}\text{Se} - \text{CdSe}$ / Изв. АН СССР Неорган. материалы. 1984. 20(4). 679-680.
85. Trishchuk L. I., Oleinik G. S., Misetskaya I. B. Thermal analysis determination of $\text{A}^{\text{II}}\text{B}^{\text{IV}}$ solid solubility in $\text{A}^{\text{I}}_2 - \text{B}^{\text{IV}}$ / Thermochim. Acta. 1985. 92. 611-613.
86. Parasyuk O. V., Gulay L. D., Piskach L. V., Kumanska Yu. O. The $\text{Ag}_2\text{Se} - \text{HgSe} - \text{SnSe}_2$ system and the crystal structure of the $\text{Ag}_2\text{HgSnSe}_4$ compound / J. Alloys Compd. 2002. 339. 140-143.
87. Ishii M., Onoda M., Shibata K. Structure and vibrational spectra of argyrodite family compounds Cu_8SiX_6 (X – S, Se) and C_8GeS_6 / Solid State Ionics. 1999. 121. 11-18.
88. Neumann H., Riede V., Sharif N., Sobotta H., Omar S. Infrared Optical Properties and Crystal Structure of Cu_2GeS_3 / Cryst. Res. Technol. 1989. 24(2). 227-233.
89. Hahn H., Klingens W., Ness P., Schulze H. Ternäre Chalkogenide mit Silicium, Germanium und Zink / Naturwis. 1966. 53(1). 18.
90. Khanafer M., Gorochov O., Rivet J. Etude des propriétés électriques des phases: Cu_2GeS_3 , Cu_2SnS_3 , Cu_8GeS_6 et Cu_4SnS_4 / Mat. Res. Bull. 1974. 9(3). 1543-1552.
91. Баланевская А. Э., Бергер Л. И., Петров В. М. Полупроводниковые и физико-химические свойства ряда тройных соединений типа $\text{A}^{\text{I}}_2\text{B}^{\text{IV}}\text{C}^{\text{VI}}_3$ / Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1966. 2(5). 810-813.
92. Onoda M., Ishii M., Pattison P., Shibata K., Yamamoto K., Shapuis G. Superspace-Group Approach to the Phase Transition of Cu_8GeSe_6 / J. Solid State Chem. 1999. 146. 356-362.
93. Chen Xue-an, Wada H., Sato A., Mieno M.. Synthesis, Electrical Conductivity, and Crystal Structure of $\text{Cu}_4\text{Sn}_7\text{S}_{16}$ and Structure Refinement of Cu_2SnS_3 / J. Solid State Chem. 1998. 139, 144-151.

94. Mahy J., Van Landuyt J., Amelinckx S. The phase transition at $-41\text{ }^{\circ}\text{C}$ in Cu_4SnS_4 as observed in elektron microscopy / Solid State Com. 1985. 54(7), 621-624.
95. Marcano G., Chalbaud L., Rincón C., Sánchez Pérez G. Crystal growth and structure of the semiconductor Cu_2SnSe_3 / Materials Letters. 2002. 53(3). 151-154.
96. Parasyuk O. V., Gulay L. D., Romanyuk Ya. E., Olekseyuk I.D. Phase diagram of the quasi-binary Cu_2GeS_3 – HgS system and crystal structure of the LT-modification of the $\text{Cu}_2\text{HgGeS}_4$ compound / J. Alloys Compd. 2002. 334(1-2), 143-146.
97. Мкртчян С. А., Жуков Э. Г., Довлетов К. Н. Взаимодействие в системах $\text{Cu}_2\text{Ge}(\text{Sn})\text{Se}_3$ – HgSe / Журн. неорган. химии. 1988. 33(9). 2379-2384.
98. Hirai T., Kurata K., Takeda J. Derivation of new semiconducting compounds by cross substitution for group IV Semiconductors and their Semiconducting and thermal properties / Sol. State Electron. 1967. 10. 975-981.

РОЗДІЛ 2 КВАЗІПОТРІЙНІ СИСТЕМИ

2.1. Система $\text{Cu}_2\text{S} - \text{HgS} - \text{GeS}_2$

2.1.1. Ізотермічний переріз системи $\text{Cu}_2\text{S} - \text{HgS} - \text{GeS}_2$ за температури 670 К

Для встановлення фазових рівноваг в квазіпотрійній системі $\text{Cu}_2\text{S} - \text{HgS} - \text{GeS}_2$ було синтезовано 90 сплавів (рис. 2.1). За результатами дослідження [1] побудовано ізотермічний переріз за температури 670 К (рис. 2.2).

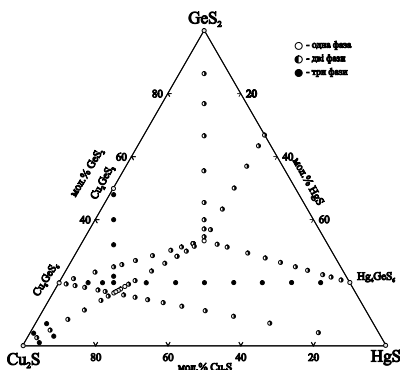


Рис. 2.1.

Рис. 2.1. Хімічний та фазовий склад сплавів системи $\text{Cu}_2\text{S} - \text{HgS} - \text{GeS}_2$.

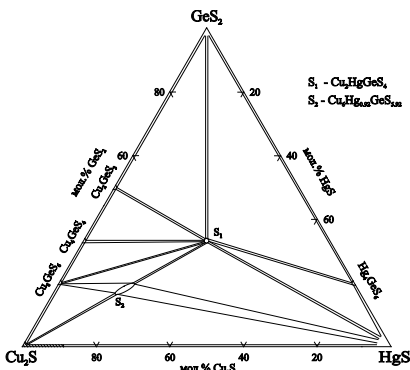


Рис. 2.2.

Рис. 2.2. Ізотермічний переріз системи $\text{Cu}_2\text{S} - \text{HgS} - \text{GeS}_2$ за температури 670 К.

За умов експерименту в системі $\text{Cu}_2\text{S} - \text{HgS} - \text{GeS}_2$ підтверджено існування тернарних сполук Cu_8GeS_6 , Cu_4GeS_4 , Cu_2GeS_3 , Hg_4GeS_6 і тетрарної сполуки $\text{Cu}_2\text{HgGeS}_4$ (табл. 2.1). $\text{Cu}_2\text{HgGeS}_4$ за температури відпалу знаходиться у рівновазі з компонентами квазіпотрійної системи HgS , GeS_2 а також з тернарними сполуками Cu_8GeS_6 , Cu_4GeS_4 , Cu_2GeS_3 , Hg_4GeS_6 і тетрарною сполукою $\text{Cu}_6\text{Hg}_{0.92}\text{GeS}_{5.92}$.

Згідно з літературними даними [2] та [3] у системі

HgS – GeS₂ утворюються дві сполуки Hg₄GeS₆ та HgGe₂S₅. При вивченні фазових рівноваг у підсистемі Hg₄GeS₆ – Cu₂HgGeS₄ – GeS₂ існування сполуки HgGe₂S₅ не підтверджено.

Таблиця 2.1.

Кристалографічні характеристики сполук
Cu₈GeS₆, Cu₄GeS₄, Cu₂GeS₃, Hg₄GeS₆, Cu₂HgGeS₄ і
Cu₆Hg_{0.92}GeS_{5.92} за температури 670 К

Сполука	ПГ	Параметри ґратки, нм		
		<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>
Cu ₈ GeS ₆	<i>Pmn</i> 2 ₁	0,9907	0,9907	0,9870
Cu ₄ GeS ₄	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	0,98028	1,32153	1,99574
		<i>β</i> = 100,97°		
Cu ₂ GeS ₃	<i>Cc</i>	0,64368	1,1303	0,64197
		<i>β</i> = 108,36°		
Hg ₄ GeS ₆	<i>Cc</i>	1,2339	0,71654	1,23406
		<i>β</i> = 109,47°		
Cu ₂ HgGeS ₄	<i>I</i> 4̄2 <i>m</i>	0,54873	1,05423	–
Cu ₆ Hg _{0.92} GeS _{5.92}	<i>P</i> 2 ₁ 3	0,99988	–	–

За температури 670 К в системі встановлено існування тетравної сполуки Cu₆Hg_{0.92}GeS_{5.92}, яка має область гомогенності в межах 66 – 76 мол. % Cu₂S по перерізу Cu₂S – Cu₂HgGeS₄ (рис. 2.3).

Тетравна сполука Cu₆Hg_{0.92}GeS_{5.92} кристалізується в кубічній сингонії (ПГ *P*2₁3). Параметр *a* в межах області гомогенності (табл. 2.2) змінюється від 1,00011 нм до 0,9993 нм. За температури відпалу сполука знаходиться у рівновазі із компонентами квазіпотрійної системи Cu₂S, HgS, тернарною Cu₈GeS₆ та тетравною Cu₂HgGeS₄ фазами.

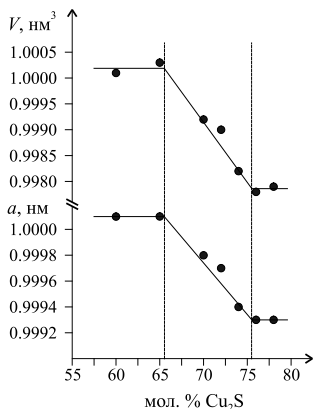


Рис. 2.3. Зміна параметрів кубічної ґратки сполуки $\text{Cu}_6\text{Hg}_{0.92}\text{GeS}_{5.92}$ в межах її області гомогенності за температури 670 К.

Таблиця 2.2.
Параметри кубічної ґратки сполуки $\text{Cu}_6\text{Hg}_{0.92}\text{GeS}_{5.92}$ в межах її області гомогенності при 670 К

Склад, мол. %		Параметри ґратки	
Cu ₂ S	Cu ₂ HgGeS ₄	a, нм	V, нм ³
60	40	1,0001	1,0001
65	35	1,0001	1,0003
70	30	0,9998	0,9992
72	28	0,9997	0,9990
74	26	0,9994	0,9982
76	24	0,9993	0,9978
78	22	0,9993	0,9979

2.1.2. Область склутворення квазіпотрійної системи $\text{Cu}_2\text{S} - \text{HgS} - \text{GeS}_2$

За результатами дослідження 23 сплавів в квазіпотрійній системі $\text{Cu}_2\text{S} - \text{HgS} - \text{GeS}_2$ встановлено існування області склутворення. Область склутворення витягнута вздовж сторони $\text{HgS} - \text{GeS}_2$. Концентраційні межі існування скла є такими: 53 – 92 мол. % GeS_2 , 6 – 45 мол. % HgS та 2 – 5 мол. % Cu_2S (рис. 2.4).

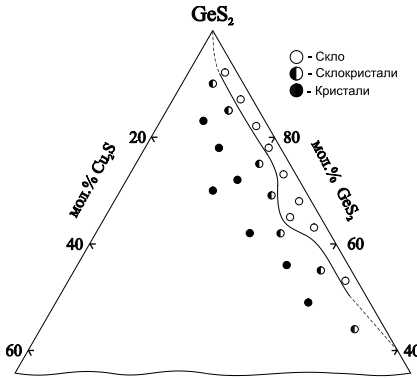


Рис. 2.4. Область склоутворення в системі $\text{Cu}_2\text{S} - \text{HgS} - \text{GeS}_2$.

Для склоподібних сплавів встановлені характеристичні температури (T_g – температура склування, T_c – температура кристалізації) [4], значення яких приведені в табл. 2.3. За результатами дослідження спектральної залежності коефіцієнта поглинання $\alpha = \alpha(h\nu)$ визначено величину енергії оптичної іонізації склоподібних сплавів за температур 77 К та 290 К (табл. 2.4, додаток Б).

Таблица 2.3.
Значення характеристичних параметрів
склоподібних сплавів квазіпотрійної системи
 $\text{Cu}_2\text{S} - \text{HgS} - \text{GeS}_2$

№	Склад, мол. %			T_g , К	T_c , К	$T_c - T_g$, К
	GeS_2	HgS	Cu_2S			
1	92	6	2	676	795	119
2	87	11	2	650	764	114
3	82	16	2	638	746	108
4	78	20	2	597	751	154
5	73	25	2	583	723	140
6	68	30	2	549	685	136
7	63	35	2	539	714	175
8	53	45	2	573	685	112
9	65	30	5	542	705	163

Таблиця 2.4.

Енергія оптичної іонізації склоподібних сплавів системи $\text{Cu}_2\text{S} - \text{HgS} - \text{GeSe}_2$

Склад, мол. %			E_g , eV	
GeSe_2	HgS	Cu_2S	77 К	290 К
92	6	2	1,361	1,276
87	11	2	1,276	1,376
82	16	2	1,529	1,457
78	20	2	1,529	1,457
73	25	2	1,376	1,662
68	30	2	2,442	2,203
63	35	2	2,381	2,161
53	45	2	2,314	2,099
65	30	5	1,425	1,407

2.2. Система $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{HgSe} - \text{GeSe}_2$

Для встановлення фазових рівноваг в системі $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{HgSe} - \text{GeSe}_2$ було синтезовано 158 сплавів і проведено їх дослідження методами ДТА, ХФА і МСА (хімічний та фазовий склад сплавів наведений на рис. 2.5).

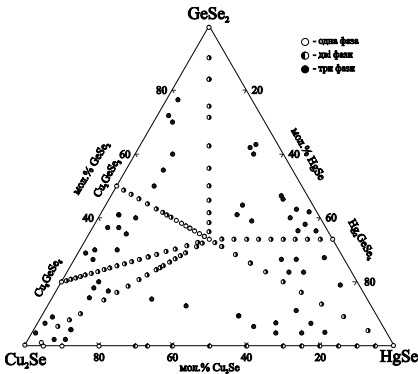


Рис. 2.5. Хімічний та фазовий склад сплавів системи $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{HgSe} - \text{GeSe}_2$.

2.2.1. Характеристика квазіподвійних систем, що обмежують квазіпотрійну систему

Система $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{HgSe}$ (рис. 2.6) є квазібінарним перетином потрійної системи $\text{Cu} - \text{Hg} - \text{Se}$. Характер взаємодії між компонентами цієї системи відповідає діаграмі V типу за Розебомом [5]. Координати евтектичної точки, яка зміщена в сторону HgSe , становлять 88 мол. % HgSe і 988 К. α' -Твердий розчин на основі ВТР-модифікації Cu_2Se має протяжність 54 мол. % HgSe при температурі плавлення евтектики і зменшується з пониженням температури. При 373 К відбувається евтектоїдний розпад α' -твердого розчину на α -твердий розчин складу 10 мол. % HgSe на основі НТР-модифікації Cu_2Se та β -твердий розчин складу 2 мол. % Cu_2Se на основі HgSe .

Системи $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{GeSe}_2$ та $\text{HgSe} - \text{GeSe}_2$ досліджені та описані детально в літературі (підрозділи 1.2.1.2 та 1.2.2.2). Ці дані використані при побудові проекції поверхні ліквідусу (підрозділ 2.2.7) та ізотермічного перерізу квазіпотрійної системи $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{HgSe} - \text{GeSe}_2$ за температури 670 К (підрозділ 2.2.8).

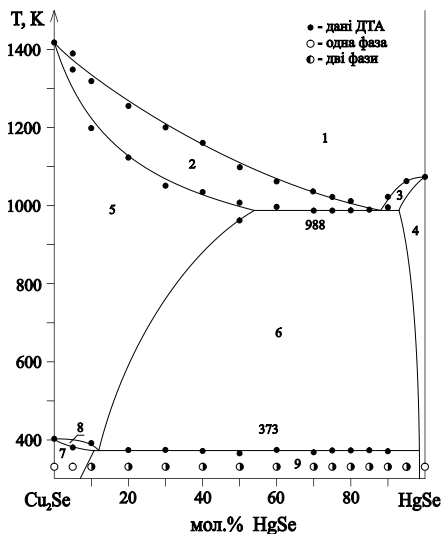


Рис. 2.6. Діаграма стану системи $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{HgSe}$: 1 – L, 2 – L + α' , 3 – L + β , 4 – β , 5 – α' , 6 – $\alpha' + \beta$, 7 – α , 8 – $\alpha + \alpha'$, 9 – $\alpha' + \beta$.

2.2.2. Переріз $\text{Cu}_2\text{GeSe}_3 - \text{HgSe}$

Побудовану нами діаграму стану системи $\text{Cu}_2\text{GeSe}_3 - \text{HgSe}$ наведено на рис. 2.7. У цій системі встановлено існування тетравної фази $\text{Cu}_{2+2x}\text{Hg}_{1-x}\text{Ge}_{1+x}\text{Se}_{4+2x}$ ($0,02 \leq x \leq 0,34$) з широкою областю гомогенності [6], [7], [8]. Склад $\text{Cu}_2\text{HgGeSe}_4$ є ідеальним складом із області гомогенності цієї фази (ξ) і має конгруентний характер плавлення за температури 1037 К. Область гомогенності зміщена в сторону потрійної сполуки Cu_2GeSe_3 . Максимум на ділянці кривої ліквідусу, що відповідає первинній кристалізації тетравної фази, співпадає з її стехіометричним складом.

За температури відпалу (670 К) область гомогенності тетравної фази ξ знаходиться в межах 33 – 50 мол. % HgSe . Із збільшенням вмісту HgSe періоди тетрагональної комірки в межах існування проміжкової фази змінюються від $a = 0,56743$ нм, $c = 1,10200$ нм до $a = 0,57456$ нм, $c = 1,10834$ нм (рис. 2.8), тобто тетравна фаза $\text{Cu}_{2+2x}\text{Hg}_{1-x}\text{Ge}_{1+x}\text{Se}_{4+2x}$ ($0,02 \leq x \leq 0,34$) є бертолідом.

Взаємодія ξ -фази з компонентами перерізу має евтектичний характер з координатами точок евтектик: 15 мол. % HgSe, 1026 К та 86 мол. % HgSe, 989 К.

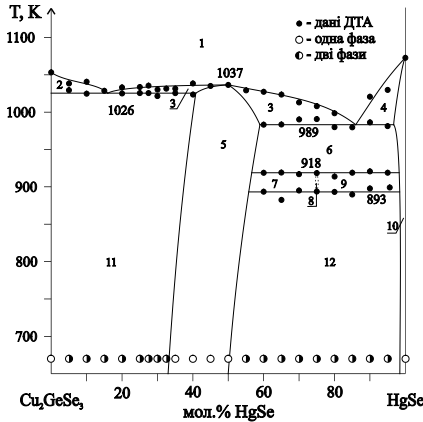


Рис. 2.7. Діаграма стану перерізу $\text{Cu}_2\text{GeSe}_3 - \text{HgSe}$: 1 – L, 2 – L + Cu_2GeSe_3 , 3 – L + ξ , 4 – L + β , 5 – ξ , 6, 12 – $\xi + \beta$, 7 – $\xi + \text{Cu}_2\text{Hg}_3\text{GeSe}_6$, 8 – $\text{Cu}_2\text{Hg}_3\text{GeSe}_6$, 9 – $\text{Cu}_2\text{Hg}_3\text{GeSe}_6 + \beta$, 10 – β , 11 – $\text{Cu}_2\text{GeSe}_3 + \xi$.

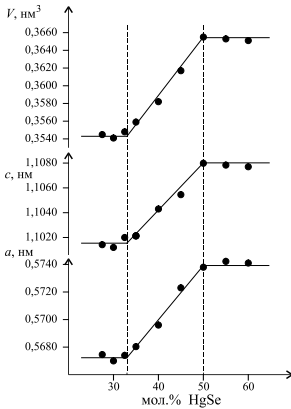


Рис. 2.8. Параметри ґратки тетрарної фази ξ за температури 670 К.

У системі $\text{Cu}_2\text{GeSe}_3 - \text{HgSe}$ в інтервалі температур 893 – 918 К утворюється ендотермічна фаза $\text{Cu}_2\text{Hg}_3\text{GeSe}_6$, склад якої визначений за величиною ендотермічних ефектів на кривих охолодження. З метою підтвердження існування ендотермічної фази було додатково проведено синтез та відпал сплаву, що відповідає складу 25 мол. %

Cu_2GeSe_3 та 75 мол. % HgSe за температури 918 К на протязі 100 годин. Після відпалу сплав було піддано гартуванню в 25%-ному розчині натрій хлориду і проведено його X-променевиий фазовий аналіз. На рис. 2.9 наведено дифрактограми сплавів із вмістом 50, 75 та 100 мол. % HgSe . Як видно із рисунка, дифрактограма сплаву, який відповідає тетраарній фазі $\text{Cu}_2\text{Hg}_3\text{GeSe}_6$, відрізняється від двох інших дифрактограм. Ці дані підтверджують результати ДТА.

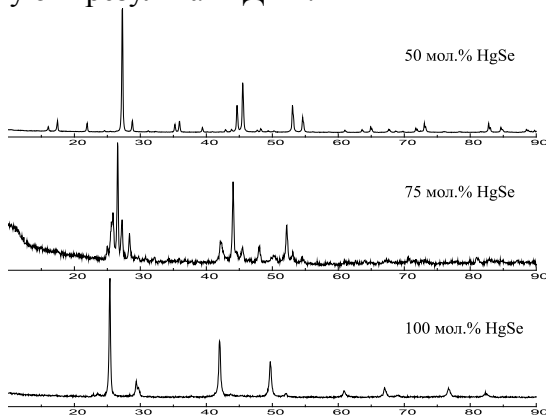


Рис. 2.9. Дифрактограми сплавів із вмістом 50, 75 та 100 мол. % HgSe .

2.2.3. Переріз $\text{Cu}_2\text{HgGeSe}_4 - \text{GeSe}_2$

Переріз $\text{Cu}_2\text{HgGeSe}_4 - \text{GeSe}_2$ є квазібінарним, з евтектичним характером взаємодії компонентів. Евтектичний процес $L \Leftrightarrow \text{Cu}_2\text{HgGeSe}_4 + \text{GeSe}_2$ проходить за температури 910 К, а евтектична точка відповідає складу 82 мол. % GeSe_2 (рис. 2.10).

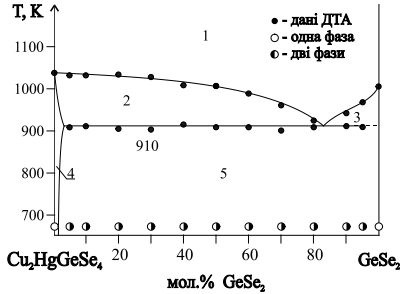


Рис. 2.10. Діаграма стану перерізу $\text{Cu}_2\text{HgGeSe}_4 - \text{GeSe}_2$:
 1 – L, 2 – L + ξ , 3 – L + GeSe_2 , 4 – ξ , 5 – ξ + GeSe_2

Ліквідус перерізу складається із двох ділянок, що відповідають температурам початку кристалізації вихідних компонентів GeSe_2 та $\text{Cu}_2\text{HgGeSe}_4$. Розчинність на основі компонентів за температури відпалу (670 K) є меншою 5 мол. % відповідного компонента.

2.2.4. Переріз $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{Cu}_2\text{HgGeSe}_4$

Переріз $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{Cu}_2\text{HgGeSe}_4$ є квазібінарним, евтектичного типу. Евтектична точка (рис. 2.11) має координати 67 мол. % $\text{Cu}_2\text{HgGeSe}_4$ і 1025 K.

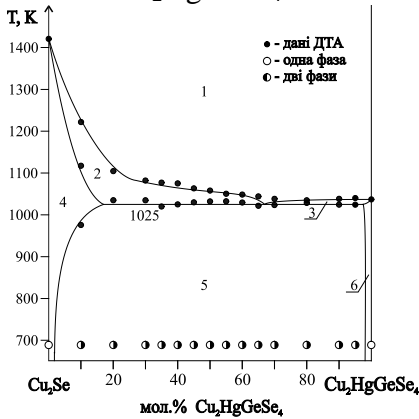


Рис. 2.11. Діаграма стану перерізу $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{Cu}_2\text{HgGeSe}_4$:
 1 – L, 2 – L + α' , 3 – L + ξ , 4 – α' , 5 – α' + ξ , 6 – ξ .

Розчинність на основі Cu_2Se (α' -твердий розчин) за температури евтектичної реакції складає 18 мол. % $\text{Cu}_2\text{HgGeSe}_4$ і зменшується зі зниженням температури до 2 мол. % $\text{Cu}_2\text{HgGeSe}_4$ за температури 670 К. Розчинність на основі $\text{Cu}_2\text{HgGeSe}_4$ за температури 670 К не перевищує 2 мол. % Cu_2Se .

2.2.5. Переріз $\text{Cu}_2\text{HgGeSe}_4 - \text{Hg}_2\text{GeSe}_4$

Переріз $\text{Hg}_2\text{GeSe}_4 - \text{Cu}_2\text{HgGeSe}_4$ є квазібінарним у підсолідусній області (рис. 2.12). Інконгруентний характер плавлення сполуки Hg_2GeSe_4 зумовлює наявність двох трифазних областей (поля 3 та 5) на діаграмі фазових рівноваг. Ліквідус перерізу складається з двох ліній первинної кристалізації $\text{Cu}_2\text{HgGeSe}_4$ і β -твердих розчинів на основі HgSe . Вторинна кристалізація представлена полями кристалізації бінарної евтектики $L \Leftrightarrow \text{Cu}_2\text{HgGeSe}_4 + \beta$ і бінарної перитектики $L + \beta \Leftrightarrow \tau' - \text{Hg}_2\text{GeSe}_4$.

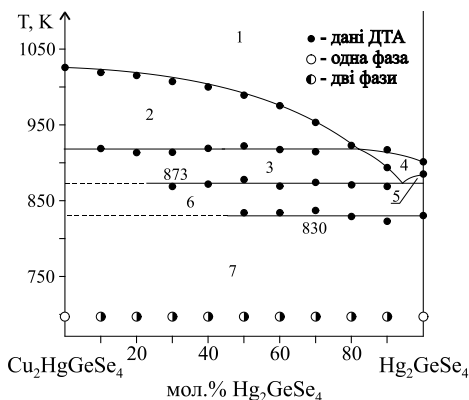


Рис. 2.12. Діаграма стану перерізу $\text{Cu}_2\text{HgGeSe}_4 - \text{Hg}_2\text{GeSe}_4$:
 1 – L, 2 – L + $\text{Cu}_2\text{HgGeSe}_4$, 3 – L + β + $\text{Cu}_2\text{HgGeSe}_4$, 4 – L + β , 5 – L + β + $\tau' - \text{Hg}_2\text{GeSe}_4$, 6 – $\text{Cu}_2\text{HgGeSe}_4$ + $\tau' - \text{Hg}_2\text{GeSe}_4$,
 7 – $\text{Cu}_2\text{HgGeSe}_4$ + $\tau - \text{Hg}_2\text{GeSe}_4$

Кристалізація всіх сплавів завершується за температури 873 К потрійним перитектичним процесом $L + \beta \Leftrightarrow Cu_2HgGeSe_4 + \tau'-Hg_2GeSe_4$. Ефекти за температури 830 К зумовлені протіканням поліморфного перетворення $\tau'-Hg_2GeSe_4 \Leftrightarrow \tau-Hg_2GeSe_4$.

2.2.6. Переріз $Cu_8GeSe_6 - Cu_2HgGeSe_4$

Переріз $Cu_8GeSe_6 - Cu_2HgGeSe_4$ є квазібінарним в підсолідусній області (рис. 2.13). Ліквідус перерізу складається з двох ліній первинної кристалізації α' -твердих розчинів на основі ВТР-модифікації Cu_2Se і тетрарної фази $Cu_2HgGeSe_4$. Вторинна кристалізація представлена полями кристалізації бінарної евтектики $L \Leftrightarrow Cu_2HgGeSe_4 + \alpha'$ і бінарної перитектики $L + \alpha' \Leftrightarrow \gamma-Cu_8GeSe_6$. Кристалізація всіх сплавів завершується за температури 1020 К потрійним перитектичним процесом $L + \alpha' \Leftrightarrow Cu_2HgGeSe_4 + \gamma-Cu_8GeSe_6$. Ефекти за температури 973 К зумовлені протіканням поліморфного перетворення $\gamma-Cu_8GeSe_6 \Leftrightarrow \beta-Cu_8GeSe_6$.

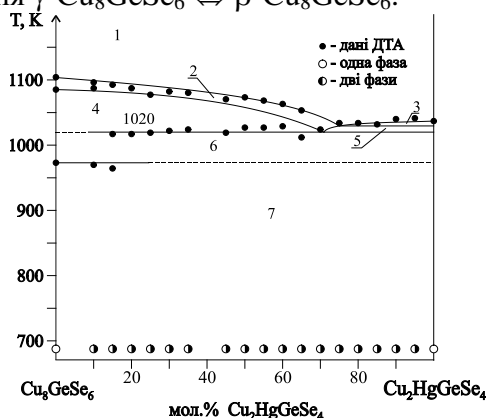


Рис. 2.13. Діаграма стану перерізу $Cu_8GeSe_6 - Cu_2HgGeSe_4$:
 1 – L, 2 – L + α' , 3 – L + $Cu_2HgGeSe_4$, 4 – L + $\gamma-Cu_8GeSe_6 + \alpha'$, 5 – L + $\alpha' + Cu_2HgGeSe_4$, 6 – $\gamma-Cu_8GeSe_6 + Cu_2HgGeSe_4$,
 7 – $\beta-Cu_8GeSe_6 + Cu_2HgGeSe_4$

2.2.7. Проекція поверхні ліквідусу квазіпотрійної системи $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{HgSe} - \text{GeSe}_2$

Проведені дослідження дозволили побудувати проекцію поверхні ліквідусу системи $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{HgSe} - \text{GeSe}_2$ на концентраційний трикутник (рис. 2.14).

Ліквідус системи складається з семи полів первинної кристалізації фаз: Cu_2Se (α' -твердих розчинів), Cu_8GeSe_6 (ВТР-модифікації), Cu_2GeSe_3 , GeSe_2 , Hg_2GeSe_4 (ВТР-модифікації), HgSe (β -твердих розчинів) і $\text{Cu}_2\text{HgGeSe}_4$.

Поля первинної кристалізації розділені між собою шістнадцятьма моноваріантними лініями і шістнадцятьма нонваріантними точками, з яких вісім є подвійними евтектиками, дві подвійними перитектиками, чотири потрійними евтектиками і дві потрійними перитектиками. Характер і температури протікання нонваріантних процесів подано в табл. 2.5.

Таблиця 2.5.

Характер і температури протікання нонваріантних процесів в системі $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{HgSe} - \text{GeSe}_2$

Нонв. точки	Процеси	Т, К	Склад, мол. %		
			Cu_2Se	HgSe	GeSe_2
e_1	$L \Leftrightarrow \gamma\text{-Cu}_8\text{GeSe}_6 + \text{Cu}_2\text{GeSe}_3$	1033	62	–	39
e_2	$L \Leftrightarrow \text{Cu}_2\text{GeSe}_3 + \text{GeSe}_2$	942	19	–	81
e_3	$L \Leftrightarrow \text{GeSe}_2 + \tau'\text{-Hg}_2\text{GeSe}_4$	885	–	42	58
e_4	$L \Leftrightarrow \alpha' + \beta$	988	12	88	–
e_5	$L \Leftrightarrow \alpha' + S_3^*$	1025	56	22	22
e_6	$L \Leftrightarrow \text{Cu}_2\text{GeSe}_3 + S_3^*$	1026	46	8	46
e_7	$L \Leftrightarrow S_3^* + \text{GeSe}_2$	910	10	10	80
e_8	$L \Leftrightarrow S_3^* + \beta$	989	12	76	12
p_1	$L + \beta \Leftrightarrow \tau'\text{-Hg}_2\text{GeSe}_4$	893	–	40	6
p_2	$L + \alpha' \Leftrightarrow \gamma\text{-Cu}_8\text{GeSe}_6$	1083	75	–	25
P_1	$L + \beta \Leftrightarrow S_3^* + \tau'\text{-Hg}_2\text{GeSe}_4$	873	4	51	45
P_2	$L + \alpha' \Leftrightarrow \gamma\text{-Cu}_8\text{GeSe}_6 + S_3^*$	1020	58	10	32
E_1	$L \Leftrightarrow \gamma\text{-Cu}_8\text{GeSe}_6 + S_3^* + \text{Cu}_2\text{GeSe}_3$	1010	53	8	39

Нонв. точки	Процеси	Т, К	Склад, мол.%		
			Cu ₂ Se	HgSe	GeSe ₂
E ₂	$L \Leftrightarrow \text{GeSe}_2 + \text{S}_3^* + \text{Cu}_2\text{GeSe}_3$	895	2	5	75
E ₃	$L \Leftrightarrow \text{GeSe}_2 + \text{S}_3^* + \tau' - \text{Hg}_2\text{GeSe}_4$	848	3	27	70
E ₄	$L \Leftrightarrow \alpha' + \beta + \text{S}_3^*$	953	34	56	10

$\text{S}_3^* - \text{Cu}_2\text{HgGeSe}_4$

Система $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{HgSe} - \text{GeSe}_2$ триангулюється квазіподвійними перерізами на чотири підсистеми: $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{Cu}_2\text{GeSe}_3 - \text{Cu}_2\text{HgGeSe}_4$, $\text{GeSe}_2 - \text{Cu}_2\text{GeSe}_3 - \text{Cu}_2\text{HgGeSe}_4$, $\text{GeSe}_2 - \text{HgSe} - \text{Cu}_2\text{HgGeSe}_4$ і $\text{HgSe} - \text{Cu}_2\text{Se} - \text{Cu}_2\text{HgGeSe}_4$.

Вторинні системи $\text{GeSe}_2 - \text{Cu}_2\text{GeSe}_3 - \text{Cu}_2\text{HgGeSe}_4$ та $\text{HgSe} - \text{Cu}_2\text{Se} - \text{Cu}_2\text{HgGeSe}_4$ обмежені шістьма квазіподвійними системами з евтектичним характером взаємодії і характеризуються великими областями первинної кристалізації тетрарної фази $\text{Cu}_2\text{HgGeSe}_4$. Кристалізація сплавів цих підсистем закінчується нонваріантними евтектичними процесами $L \Leftrightarrow \text{GeSe}_2 + \text{Cu}_2\text{GeSe}_3 + \text{Cu}_2\text{HgGeSe}_4$ за температури 895 К та $L \Leftrightarrow \beta + \alpha' + \text{Cu}_2\text{HgGeSe}_4$ за температури 953 К відповідно. Кристалізація сплавів систем $\text{GeSe}_2 - \text{HgSe} - \text{Cu}_2\text{HgGeSe}_4$ та $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{Cu}_2\text{GeSe}_3 - \text{Cu}_2\text{HgGeSe}_4$ має складніший характер. Сплави трикутника $\text{HgSe} (\beta\text{-граничного твердого розчину}) - \text{Hg}_2\text{GeSe}_4 - \text{GeSe}_2$ закінчують свою кристалізацію потрійним перитектичним процесом: $L + \beta \Leftrightarrow \text{Cu}_2\text{HgGeSe}_4 + \tau' - \text{Hg}_2\text{GeSe}_4$ за температури 873 К. Цей же процес, але з надлишком рідини, характерний і для трикутника $\text{Cu}_2\text{HgGeSe}_4 - \text{Hg}_2\text{GeSe}_4 - P_1$, як частини перитектичного чотирикутника $\text{HgSe}(\beta) - \text{Cu}_2\text{HgGeSe}_4 - P_1 - \text{Hg}_2\text{GeSe}_4$. Сплави цієї частини через недостатню кількість кристалів β -твердого розчину на основі HgSe завершують свою кристалізацію потрійним евтектичним процесом $L \Leftrightarrow \text{Cu}_2\text{HgGeSe}_4 + \tau' - \text{Hg}_2\text{GeSe}_4 + \text{GeSe}_2$ (848 К) поряд з іншими сплавами

евтектичного трикутника $\text{Cu}_2\text{HgGeSe}_4 - \text{Hg}_2\text{GeSe}_4 - \text{GeSe}_2$. Аналогічні процеси мають місце в системі $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{Cu}_2\text{GeSe}_3 - \text{Cu}_2\text{HgGeSe}_4$.

Сплави трикутника $\text{Cu}_2\text{Se}(\alpha') - \text{Cu}_2\text{HgGeSe}_4 - \gamma - \text{Cu}_8\text{GeSe}_6$ закінчують свою кристалізацію потрійним перитектичним процесом: $L + \alpha' \Leftrightarrow \text{Cu}_2\text{HgGeSe}_4 + \gamma - \text{Cu}_8\text{GeSe}_6$ за температури 1020 К, а сплави трикутника $\text{Cu}_2\text{HgGeSe}_4 - \gamma - \text{Cu}_8\text{GeSe}_6 - \text{Cu}_2\text{GeSe}_3$ завершують свою кристалізацію потрійним евтектичним процесом $L \Leftrightarrow \text{Cu}_2\text{HgGeSe}_4 + \gamma - \text{Cu}_8\text{GeSe}_6 + \text{Cu}_2\text{GeSe}_3$ за температури 1010 К.

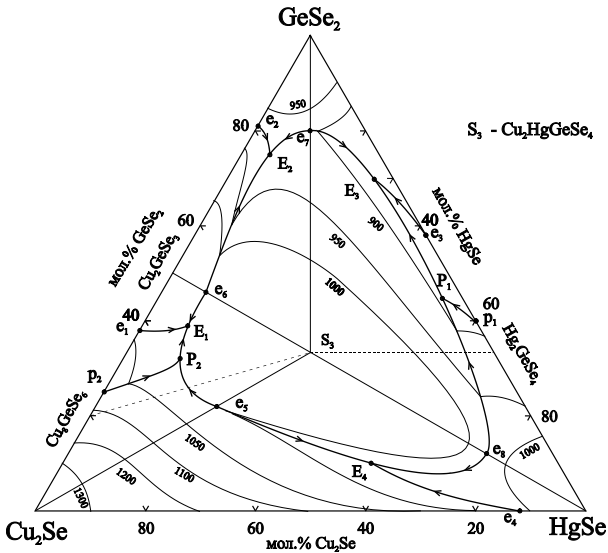


Рис. 2.14. Проекція поверхні ліквідусу системи $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{HgSe} - \text{GeSe}_2$ на концентраційний трикутник.

2.2.8. Ізотермічний переріз системи $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{HgSe} - \text{GeSe}_2$ за температури 670 К

Фазові рівноваги в системі $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{HgSe} - \text{GeSe}_2$ за температури 670 К представлені ізотермічним перерізом на рис. 2.15. За цих умов у системі існує сім однофазних, дванадцять двофазних, шість трифазних полів [9].

Тетрарна сполука $\text{Cu}_2\text{HgGeSe}_4$ має область гомогенності, концентраційні межі якої становлять 33 – 50 мол.% HgSe і знаходиться у рівновазі з усіма фазами квазіпотрійної системи. α' -Твердий розчин на основі ВТР-модифікації Cu_2Se за температури 670 К витягнутий вздовж сторони $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{HgSe}$. Розчинність на основі бінарних та тернарних сполук не перевищує 2 - 3 мол.% відповідного компонента.

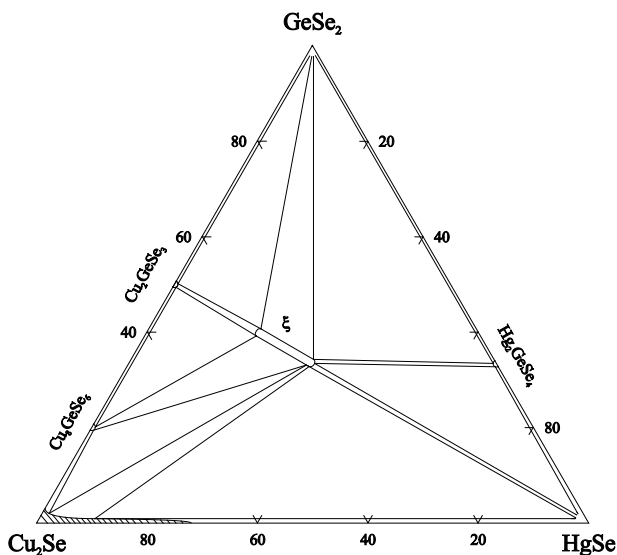


Рис. 2.15. Ізотермічний переріз системи $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{HgSe} - \text{GeSe}_2$ за температури 670 К.

2.2.9. Склоутворення в квазіпотрійній системі $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{HgSe} - \text{GeSe}_2$

В квазіпотрійній системі $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{HgSe} - \text{GeSe}_2$ за результатами дослідження 44 сплавів окреслено область існування стекел. Область склоутворення витягнута вздовж сторони $\text{HgSe} - \text{GeSe}_2$ [10]. Концентраційні межі існування скла є такими: 59 – 70 мол.% GeSe_2 , 20 – 39 мол.% HgSe та 0 – 7 мол.% Cu_2Se (рис. 3.16).

Для склоподібних сплавів встановлені характеристичні температури (T_g – температура склування, T_c – температура кристалізації), значення яких наведені в табл. 2.6. Отримані результати вказують на високу здатність до склоутворення та підтверджують теорію залежності між послідовністю формування структурних одиниць скла і їх властивостями [11]. Для підтвердження на рис. 2.17 наведена область склоутворення і елементи поверхні ліквідусу даної квазіпотрійної системи. Характеристичні параметри пронумерованих на рис. 2.17 зразків наведені в табл. 2.6.

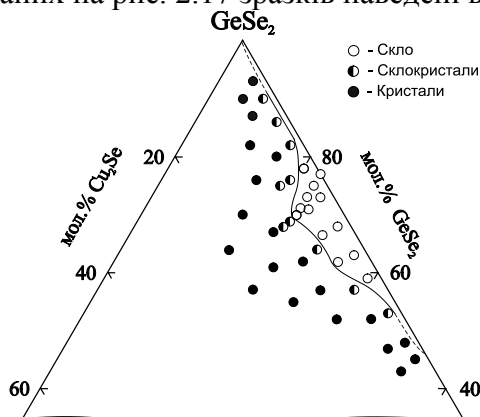


Рис. 2.16. Область склоутворення в системі $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{HgSe} - \text{GeSe}_2$.

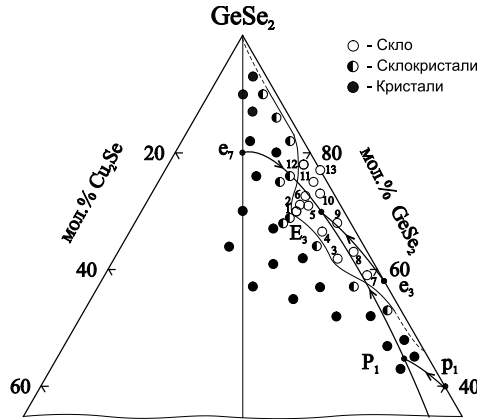


Рис. 2.17. Область склоутворення з елементами поверхні ліквідусу квазіпотрійної системи $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{HgSe} - \text{GeSe}_2$.

Для дослідження спектральної залежності коефіцієнта поглинання $\alpha = \alpha(h\nu)$ склоподібних сплавів було виділено два напрямки зміни компонентного складу і за отриманими даними визначено величину енергії оптичної іонізації для деяких склоподібних сплавів за температур 77 К та 290 К (табл. 2.7), додаток Б.

Таблиця 2.6.
Значення характеристичних параметрів
склоподібних сплавів квазіпотрійної системи
 $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{HgSe} - \text{GeSe}_2$

№	Склад, мол. %			T_g , К	T_c , К	$T_c - T_g$, К
	GeSe_2	HgSe	Cu_2Se			
1	70	23	7	589	663	74
2	71	23	6	521	611	90
3	61,7	33,3	5	503	613	110
4	66,5	28,5	5	573	663	90
5	71	24	5	571	667	96
6	73	23	4	493	587	94
7	59	39	2	495	571	76
8	63	35	2	491	589	98

№	Склад, мол. %			T_g , К	T_c , К	$T_c - T_g$, К
	GeSe ₂	HgSe	Cu ₂ Se			
9	68	30	2	523	659	136
10	73	25	2	529	640	111
11	75	23	2	541	643	102
12	78	20	2	543	643	100
13	77	23	0	565	659	94

Як видно із таблиці у склоподібних сплавах в ізоконцентраційному напрямку (23 мол. % HgSe) при збільшенні вмісту Cu₂Se ширина енергетичної щілини E_g зменшується, що корелює із зміною характеру хімічного зв'язку в досліджених сплавах.

Склоподібні сплави системи Cu₂Se – HgSe – GeSe₂ були також досліджені на предмет електро- та фотопровідності [12].

Електропровідність стекол за кімнатної температури знаходиться в межах $10^{-12} - 8 \cdot 10^{-10} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ і зростає при збільшенні вмісту модифікатора Cu₂Se. Так, наприклад, зразок із компонентним вмістом 2 мол. % Cu₂Se, 23 мол. % HgSe, 75 мол. % GeSe₂ має електропровідність, яка на порядок вища за електропровідність сплаву із компонентним вмістом 23 мол.% HgSe, 77 мол. % GeSe₂.

Фотопровідність сплаву HgSe₍₂₃₎ – GeSe₂₍₇₇₎ проявляється дуже слабо. Проте вона суттєво зростає при збільшенні кількості модифікатора. Якщо в зразку Cu₂Se₍₂₎ – HgSe₍₂₃₎ – GeSe₂₍₇₅₎ фотопровідність зростає на порядок, коли освітлювати монохроматичним світлом в області високої фоточутливості, то в склоподібному сплаві Cu₂Se₍₆₎ – HgSe₍₂₃₎ – GeSe₂₍₇₁₎ майже на три порядки.

Таблиця 2.7.

Енергія оптичної іонізації склоподібних сплавів системи $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{HgSe} - \text{GeSe}_2$

Склад, мол. %			E_g , eВ	
GeSe_2	HgSe	Cu_2Se	77 К	290 К
0	23	77	2,360	2,14
2	23	75	2,114	1,909
4	23	73	1,190	1,665
6	23	71	0,869	0,899
5	24	71	1,029	1,043
5	28,5	66,5	1,030	1,034
5	33,3	61,7	0,940	0,919

2.3. Система $\text{Cu}_2\text{S} - \text{HgS} - \text{SnS}_2$

Для дослідження фазових рівноваг в квазіпотрійній системі $\text{Cu}_2\text{S} - \text{HgS} - \text{SnS}_2$ було синтезовано 152 сплави, хімічний та фазовий склад сплавів наведений на рис. 2.18.

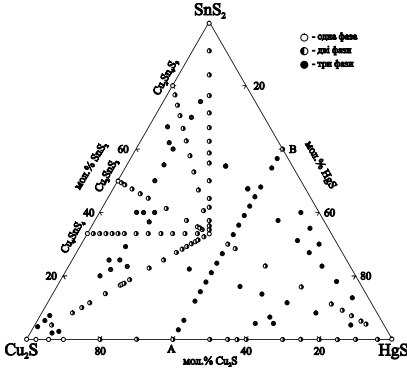


Рис. 2.18. Хімічний та фазовий склад сплавів системи $\text{Cu}_2\text{S} - \text{HgS} - \text{SnS}_2$.

2.3.1. Характеристика квазіподвійних систем, що обмежують квазіпотрійну систему

Неоднозначні дані, що стосуються температури плавлення і координат евтектичної точки (підрозділ 1.2.3.1.), зумовили необхідність повторного вивчення фазових рівноваг у системі $\text{Cu}_2\text{S} - \text{HgS}$.

Діаграма фазових рівноваг цієї системи в повному концентраційному інтервалі зображена на рис. 2.19. Система $\text{Cu}_2\text{S} - \text{HgS}$ є квазіподвійним перерізом потрійної системи $\text{Cu} - \text{Hg} - \text{S}$. Між компонентами перерізу утворюється евтектика, що має координати 59 мол. % HgS (δ') і 983 К. Твердий розчин на основі ВТР-модифікації Cu_2S (γ'') простягається до 52 мол. % HgS при температурі плавлення евтектики і зменшується із зниженням температури.

Наявність трьох поліморфних модифікацій в Cu_2S та одного поліморфного перетворення у HgS зумовлює складний характер фазоутворення в підсолідусній частині діаграми, де спостерігаються два евтектоїдних ($\delta' \Leftrightarrow \gamma'' + \delta$ за температури 587 К і $\gamma'' \Leftrightarrow \gamma' + \delta$ за температури 524 К) та один перитектоїдний ($\gamma' + \delta \Leftrightarrow \gamma$ за температури 386 К) процеси.

Системи $\text{Cu}_2\text{S} - \text{SnS}_2$ і $\text{HgS} - \text{SnS}_2$ досліджені та описані в літературі (підрозділи 1.2.1.3. та 1.2.2.3.). Ці дані використані при побудові проекції поверхні ліквідусу та ізотермічного перерізу квазіпотрійної системи $\text{Cu}_2\text{S} - \text{HgS} - \text{SnS}_2$ за температури 670 К.

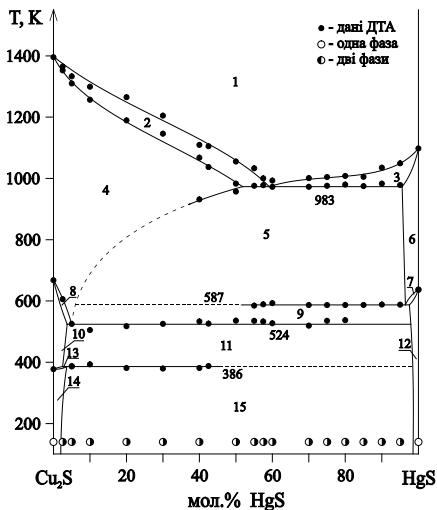


Рис. 2.19. Діаграма стану системи $\text{Cu}_2\text{S} - \text{HgS}$: 1 – L, 2 – L + γ'' , 3 – L + δ' , 4 – γ'' , 5 – $\gamma'' + \delta'$, 6 – δ' , 7 – $\delta + \delta'$, 8 – $\gamma'' + \gamma'$, 9 – $\gamma'' + \delta$, 10 – γ' , 11 – $\gamma' + \delta$, 12 – δ , 13 – $\gamma' + \gamma$, 14 – γ , 15 – $\gamma + \delta$.

2.3.2. Переріз $\text{Cu}_2\text{SnS}_3 - \text{HgS}$

T-x проекцію діаграми фазових рівноваг перетину $\text{Cu}_2\text{SnS}_3 - \text{HgS}$, побудовану на основі результатів фізико-хімічного аналізу, зображено на рис. 2.20. Ця система є квазібінарним перерізом квазіпотрійної системи $\text{Cu}_2\text{S} - \text{HgS} - \text{SnS}_2$. При співвідношенні вихідних компонентів перерізу 1 : 1 в системі утворюється сполука $\text{Cu}_2\text{HgSnS}_4$ (ϵ), яка плавиться конгруентно за температури 1122 К. Максимум плавлення тетравної сполуки зміщений в сторону потрійної фази Cu_2SnS_3 (χ) [13], [14].

Дифрактограма $\text{Cu}_2\text{HgSnS}_4$ добре індексується в тетрагональній сингонії (СТ станін, ПГ $I\bar{4}2m$) з параметрами елементарної комірки: $a = 0,5580$ нм; $c = 1,0895$ нм.

Взаємодія $\text{Cu}_2\text{HgSnS}_4$ з компонентами перерізу носить евтектичний характер. Евтектики плавляться за температур 1113 К та 1035 К, евтектичні точки мають склад 18 та 88 мол. % HgS відповідно. Розчинність на основі вихідних компонентів перерізу при температурі відпау є меншою 2 мол. % відповідного компонента.

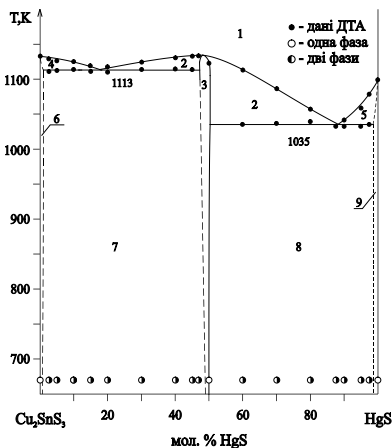


Рис. 2.20. Діаграма стану системи $\text{Cu}_2\text{SnS}_3 - \text{HgS}$: 1 – L, 2 – L + ε , 3 – ε , 4 – L + χ , 5 – L + δ' , 6 – χ , 7 – χ + ε , 8 – ε + δ' , 9 – δ' .

2.3.3. Переріз $\text{Cu}_2\text{HgSnS}_4 - \text{SnS}_2$

T-x проекція діаграми фазових рівноваг перерізу $\text{Cu}_2\text{HgSnS}_4 - \text{SnS}_2$ побудована за результатами ДТА, ХФА та МСА зображена на рис. 2.21. Цей переріз є квазібінарним, із евтектичним характером взаємодії.

Евтектична реакція $L \Leftrightarrow \varepsilon + \text{SnS}_2$ проходить за температури 1021 К, склад евтектичної точки 83 мол. % SnS_2 . Розчинність на основі вихідних компонентів перерізу є незначною.

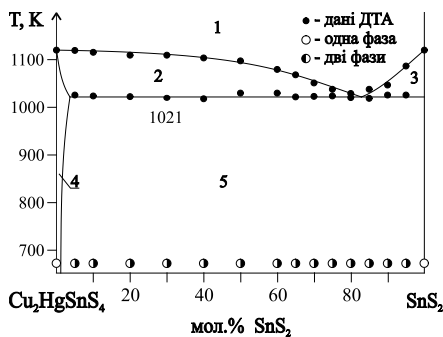


Рис. 2.21. Діаграма стану перерізу $\text{SnS}_2 - \text{Cu}_2\text{HgSnS}_4$: 1 – L, 2 – L + ε , 3 – L + SnS_2 , 4 – ε , 5 – ε + SnS_2 .

2.3.4. Переріз $\text{Cu}_2\text{S} - \text{Cu}_2\text{HgSnS}_4$

Переріз $\text{Cu}_2\text{S} - \text{Cu}_2\text{HgSnS}_4$, що є квазібінарним перетином квазіпотрійної підсистеми $\text{Cu}_2\text{SnS}_3 - \text{HgS} - \text{Cu}_2\text{S}$, відноситься до евтектичного типу і зображений на рис. 2.22. Евтектичний процес $L \Leftrightarrow \text{Cu}_2\text{HgSnS}_4 + \gamma''$ відбувається за температури 1060 К, а евтектична точка має склад 73 мол. % Cu_2S .

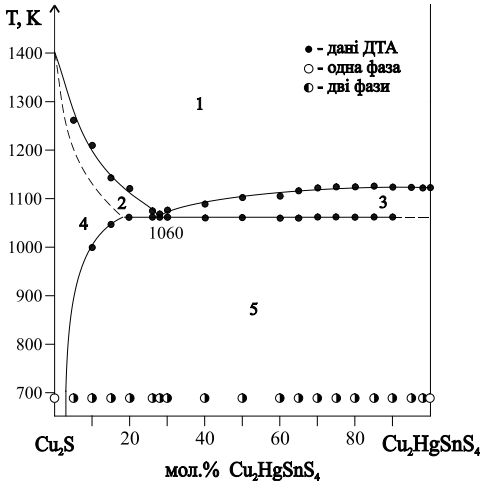


Рис. 2.22. Діаграма стану перерізу: $\text{Cu}_2\text{S} - \text{Cu}_2\text{HgSnS}_4$:
1 – L, 2 – $L + \gamma''$, 3 – $L + \text{Cu}_2\text{HgSnS}_4$, 4 – γ'' ,
5 – $\gamma'' + \text{Cu}_2\text{HgSnS}_4$

Розчинність на основі ВТР-модифікації Cu_2S (γ'' – твердий розчин) за температури 1060 К не перевищує 18 мол. % $\text{Cu}_2\text{HgSnS}_4$ і зменшується із зниженням температури. За температури відпалу розчинність $\text{Cu}_2\text{HgSnS}_4$ в γ'' не перевищує 3 мол. % $\text{Cu}_2\text{HgSnS}_4$. Розчинність на основі $\text{Cu}_2\text{HgSnS}_4$ є меншою 2 мол. % Cu_2S .

2.3.5. Переріз $\text{Cu}_2\text{Sn}_4\text{S}_9 - \text{Cu}_2\text{HgSnS}_4$

Переріз $\text{Cu}_2\text{Sn}_4\text{S}_9 - \text{Cu}_2\text{HgSnS}_4$ є політермічним у квазіпотрійній підсистемі $\text{Cu}_2\text{SnS}_3 - \text{Cu}_2\text{HgSnS}_4 - \text{SnS}_2$. Ліквідус перерізу складається з двох ділянок первинної кристалізації тернарної Cu_2SnS_3 та тетрарної $\text{Cu}_2\text{HgSnS}_4$ сполук (рис. 2.23). Вторинна кристалізація зображена полями кристалізації

бінарних евтектик $\text{Cu}_2\text{SnS}_3 + \text{SnS}_2$ (поле 4) та $\text{Cu}_2\text{HgSnS}_4 + \text{Cu}_2\text{SnS}_3$ (поле 5).

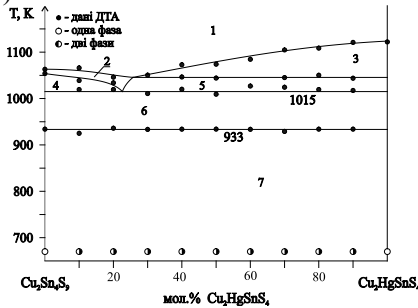


Рис. 2.23. Діаграма стану перерізу $\text{Cu}_2\text{Sn}_4\text{S}_9 - \text{Cu}_2\text{HgSnS}_4$:
 1 – L, 2 – L + Cu_2SnS_3 , 3 – L + $\text{Cu}_2\text{HgSnS}_4$, 4 – L + $\text{SnS}_2 + \text{Cu}_2\text{SnS}_3$,
 5 – L + $\text{Cu}_2\text{HgSnS}_4 + \text{SnS}_2$, 6 – $\text{Cu}_2\text{SnS}_3 + \text{SnS}_2 + \text{Cu}_2\text{HgSnS}_4$, 7 – $\text{Cu}_2\text{Sn}_4\text{S}_9 + \text{Cu}_2\text{HgSnS}_4$.

Горизонталь за температури 1015 К відповідає потрійному нонваріантному евтектичному процесу $\text{L} \Leftrightarrow \text{SnS}_2 + \text{Cu}_2\text{SnS}_3 + \varepsilon$, який протікає на цьому перерізі із надлишком SnS_2 та Cu_2SnS_3 . За температури 933 К відбувається твердофазний процес $\text{SnS}_2 + \text{Cu}_2\text{SnS}_3 \Leftrightarrow \text{Cu}_2\text{Sn}_4\text{S}_9$, який призводить до того, що всі сплави перерізу $\text{Cu}_2\text{Sn}_4\text{S}_9 - \text{Cu}_2\text{HgSnS}_4$ за винятком сплавів, що відповідають вихідним компонентам перерізу за температури відпалу (670 К) стають двофазними.

2.3.6. Переріз $\text{Cu}_4\text{SnS}_4 - \text{Cu}_2\text{HgSnS}_4$

Переріз $\text{Cu}_4\text{SnS}_4 - \text{Cu}_2\text{HgSnS}_4$ є політермічним у квазіпотрійній підсистемі $\text{Cu}_2\text{S} - \text{Cu}_2\text{SnS}_3 - \text{Cu}_2\text{HgSnS}_4$. Ліквідус перерізу складається з двох ліній первинної кристалізації тернарної Cu_2SnS_3 та тетрарної $\text{Cu}_2\text{HgSnS}_4$ фаз (рис. 2.24). Горизонталь за температури 1083 К відповідає чотирифазному перитектичному процесу $\text{L} + \text{Cu}_2\text{SnS}_3 + \gamma'' \Leftrightarrow \text{Cu}_4\text{SnS}_4$.

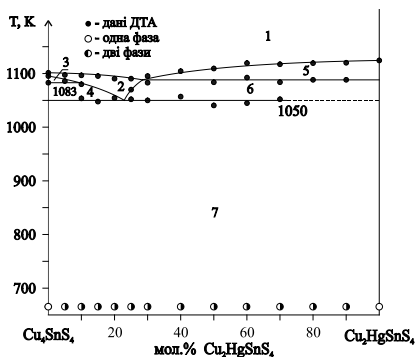


Рис. 2.24. Діаграма стану перерізу $\text{Cu}_4\text{SnS}_4 - \text{Cu}_2\text{HgSnS}_4$:
 1 – L, 2 – L + Cu_2SnS_3 , 3 – L + γ'' + Cu_2SnS_3 , 4 – L + Cu_4SnS_4
 + α , 5 – L + ε , 6 – ε + α , 7 – Cu_4SnS_4 + ε .

2.3.7. Переріз А – В (А – 60 мол.% Cu_2S ; 40 мол.% HgS ; В – 60 мол.% SnS_2 ; 40 мол.% HgS)

Переріз А – В (рис. 2.25) перетинає дві підсистеми: $\text{Cu}_2\text{S} - \text{HgS} - \text{Cu}_2\text{HgSnS}_4$ і $\text{HgS} - \text{SnS}_2 - \text{Cu}_2\text{HgSnS}_4$. Ліквідус перерізу складається з трьох частин: лінії первинної кристалізації γ'' -твердих розчинів на основі ВТР-модифікації Cu_2S (ділянка а – b), лінії початку первинної кристалізації $\text{Cu}_2\text{HgSnS}_4$ (ділянка b – d) і лінії початку кристалізації з розплаву кристалів SnS_2 (ділянка d – e).

Солідусом перерізу виступають граничні склади γ'' і δ' твердих розчинів вище температур нонваріантних процесів і горизонтальні лінії за 965 К і 888 К, що є складовими евтектичних процесів $L \Leftrightarrow \text{Cu}_2\text{HgSnS}_4 + \gamma'' + \delta'$ та $L \Leftrightarrow \text{Cu}_2\text{HgSnS}_4 + \text{SnS}_2 + \delta'$.

Між лініями ліквідусу і солідусу поряд з об'ємами первинної кристалізації знаходяться об'єми вторинної кристалізації: $L \Leftrightarrow \gamma'' + \text{Cu}_2\text{HgSnS}_4$, $L \Leftrightarrow \text{Cu}_2\text{HgSnS}_4 + \text{SnS}_2$ та $L \Leftrightarrow \text{Cu}_2\text{HgSnS}_4 + \delta'$. У підсолідусній області серед усіх досліджених сплавів, три сплави є двофазними із вмістом

0, 50 та 100 мол.% В відповідно. Решта сплавів містять три фази.

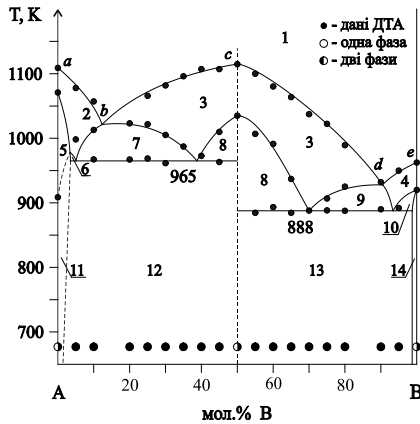


Рис. 2.25. Діаграма стану перерізу А – В (А – 60 мол.% Cu_2S ; 40 мол.% HgS ; В – 60 мол.% SnS_2 ; 40 мол.% HgS):

- 1 – L, 2 – L + γ'' , 3 – L + $\text{Cu}_2\text{HgSnS}_4$, 4 – L + SnS_2 , 5 – γ'' ,
 6 – L + γ'' + δ' , 7 – L + γ'' + $\text{Cu}_2\text{HgSnS}_4$, 8 – L + $\text{Cu}_2\text{HgSnS}_4$
 + δ' , 9 – L + SnS_2 + $\text{Cu}_2\text{HgSnS}_4$, 10 – L + SnS_2 + δ' , 11 – γ'' +
 δ' , 12 – γ'' + $\text{Cu}_2\text{HgSnS}_4$ + δ' , 13 – $\text{Cu}_2\text{HgSnS}_4$ + SnS_2 + δ' ,
 14 – SnS_2 .

2.3.8. Проекція поверхні ліквідусу квазіпотрійної системи $\text{Cu}_2\text{S} - \text{HgS} - \text{SnS}_2$

Проведені дослідження дозволили побудувати проекцію поверхні ліквідусу системи $\text{Cu}_2\text{S} - \text{HgS} - \text{SnS}_2$ на концентраційний трикутник (рис. 2.26).

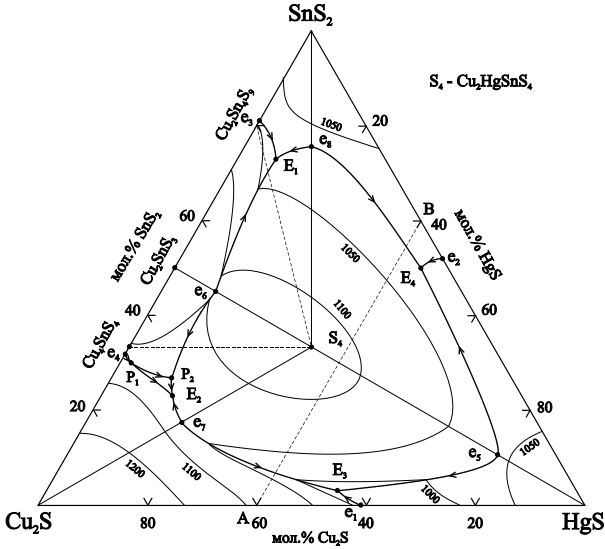


Рис. 2.26. Проекція поверхні ліквідусу системи $\text{Cu}_2\text{S} - \text{HgS} - \text{SnS}_2$ на концентраційний трикутник.

Ліквідус системи складається із шести полів первинної кристалізації фаз: Cu_2S (γ' -твердого розчину), HgS (δ' -твердого розчину), SnS_2 , Cu_2SnS_3 , Cu_4SnS_4 та $\text{Cu}_2\text{HgSnS}_4$. Поля первинної кристалізації розділені між собою чотирнадцятьма моноваріантними лініями і чотирнадцятьма нонваріантними точками, з яких вісім відповідають подвійним і шість потрійним нонваріантним процесам. Характер і температури нонваріантних процесів наведені в табл. 2.8.

Система $\text{Cu}_2\text{S} - \text{HgS} - \text{SnS}_2$ розбивається квазіподвійними перерізами $\text{Cu}_2\text{SnS}_3 - \text{HgS}$, $\text{Cu}_2\text{HgSnS}_4 - \text{Cu}_2\text{S}$ та $\text{Cu}_2\text{HgSnS}_4 - \text{SnS}_2$ на чотири підсистеми. Вторинні системи $\text{Cu}_2\text{S} - \text{HgS} - \text{Cu}_2\text{HgSnS}_4$, $\text{HgS} - \text{SnS}_2 - \text{Cu}_2\text{HgSnS}_4$ та $\text{SnS}_2 - \text{Cu}_2\text{SnS}_3 - \text{Cu}_2\text{HgSnS}_4$ є евтектичного типу.

В системі $\text{Cu}_2\text{S} - \text{Cu}_2\text{HgSnS}_4 - \text{Cu}_2\text{SnS}_3$ кристалізація сплавів має складніший характер. В обмежуючій системі

$\text{Cu}_2\text{S} - \text{SnS}_2$ за температури 1083 К проходить твердофазний процес утворення тернарної сполуки Cu_4SnS_4 ($\gamma'' + \text{Cu}_2\text{SnS}_3 \Leftrightarrow \text{Cu}_4\text{SnS}_4$). Температура цього процесу є вищою ніж температура евтектичного процесу, що має місце в системі $\text{Cu}_2\text{S} - \text{Cu}_2\text{HgSnS}_4$ (1060 К). Тому на поверхні ліквідуса тернарна сполука Cu_4SnS_4 має своє поле первинної кристалізації, яке зумовлене перитектичним процесом: $\text{L} + \text{Cu}_2\text{SnS}_3 + \gamma'' \Leftrightarrow \text{Cu}_4\text{SnS}_4$, що проходить за температурі 1083 К.

Таблиця 2.8.

Характер і температури протікання нонваріантних процесів в системі $\text{Cu}_2\text{S} - \text{HgS} - \text{SnS}_2$

Нонв. точки	Процеси	Т, К	Склад, мол.%		
			Cu_2S	HgS	SnS_2
e_1	$\text{L} \Leftrightarrow \gamma'' + \delta'$	983	41	59	–
e_2	$\text{L} \Leftrightarrow \text{SnS}_2 + \delta'$	920	–	48	52
e_3	$\text{L} \Leftrightarrow \text{SnS}_2 + \text{Cu}_2\text{SnS}_3$	1061	19	–	81
e_4	$\text{L} \Leftrightarrow \gamma'' + \text{Cu}_2\text{SnS}_3$	1093	68	–	32
e_5	$\text{L} \Leftrightarrow \text{S}_4^* + \delta'$	1035	11	78	11
e_6	$\text{L} \Leftrightarrow \text{Cu}_2\text{SnS}_3 + \text{S}_4^*$	1113	45	10	45
e_7	$\text{L} \Leftrightarrow \text{S}_4^* + \gamma''$	1060	64	18	18
e_8	$\text{L} \Leftrightarrow \text{SnS}_2 + \text{S}_4^*$	1021	13	13	74
E_1	$\text{L} \Leftrightarrow \text{Cu}_2\text{SnS}_3 + \text{SnS}_2 + \text{S}_4^*$	1015	20	7	73
E_2	$\text{L} \Leftrightarrow \gamma'' + \text{S}_4^* + \text{Cu}_4\text{SnS}_4$	1045	64	13	23
E_3	$\text{L} \Leftrightarrow \gamma'' + \text{S}_4^* + \delta'$	965	44	53	3
E_4	$\text{L} \Leftrightarrow \text{SnS}_2 + \text{S}_4^* + \delta'$	888	5	45	50
P_1	$\text{L} + \text{Cu}_2\text{SnS}_3 + \gamma'' \Leftrightarrow \text{Cu}_4\text{SnS}_4$	1083	68	2	30
P_2	$\text{L} + \text{Cu}_2\text{SnS}_3 \Leftrightarrow \text{Cu}_4\text{SnS}_4 + \text{S}_4^*$	1050	62	11	27

$\text{S}_4^* - \text{Cu}_2\text{HgSnS}_4$

2.3.9. Ізотермічний переріз системи $\text{Cu}_2\text{S} - \text{HgS} - \text{SnS}_2$ за температури 670 К

На основі проведених досліджень побудовано ізотермічний переріз квазіпотрійної системи $\text{Cu}_2\text{S} - \text{HgS} - \text{SnS}_2$ за температури 670 К (рис. 2.27) [15].

Квазіподвійні системи $\text{Cu}_2\text{SnS}_3 - \text{HgS}$, $\text{Cu}_2\text{HgSnS}_4 - \text{SnS}_2$, $\text{Cu}_2\text{S} - \text{Cu}_2\text{HgSnS}_4$ та перерізи $\text{Cu}_2\text{Sn}_4\text{S}_9 - \text{Cu}_2\text{HgSnS}_4$ і $\text{Cu}_4\text{SnS}_4 - \text{Cu}_2\text{HgSnS}_4$, які є квазібінарними в підсолідусній частині, розбивають квазіпотрійну систему $\text{Cu}_2\text{S} - \text{SnS}_2 - \text{HgS}$ за температури 670 К на шість підсистем.

Тетрарна сполука $\text{Cu}_2\text{HgSnS}_4$ за температури відпалу знаходиться в рівновазі з компонентами квазіпотрійної системи Cu_2S , HgS та SnS_2 , а також тернарними фазами Cu_4SnS_4 та Cu_2SnS_3 . γ'' -Твердий розчин на основі ВТР-модифікації Cu_2S за температури 670 К витягнутий вздовж сторони $\text{Cu}_2\text{S} - \text{HgS}$. Розчинність на основі $\text{Cu}_2\text{HgSnS}_4$, Cu_4SnS_4 , Cu_2SnS_3 , $\text{Cu}_2\text{Sn}_4\text{S}_9$, SnS_2 та HgS є незначною і за температури 670 К не перевищує 2-3 мол. %.

Слід звернути увагу на те, що в підсистемі $\text{Cu}_2\text{SnS}_3 - \text{Cu}_2\text{HgSnS}_4 - \text{SnS}_2$ мають місце твердофазні процеси за участю сполуки $\text{Cu}_2\text{Sn}_4\text{S}_9$. Всі сплави вказаної підсистеми завершують свою кристалізацію потрійним евтектичним процесом $L \Leftrightarrow \text{SnS}_2 + \text{Cu}_2\text{SnS}_3 + \text{Cu}_2\text{HgSnS}_4$ за температури 1015 К. На квазіподвійному перерізі $\text{Cu}_2\text{S} - \text{SnS}_2$ за температури 933 К проходить перитектоїдний процес утворення тернарної фази $\text{Cu}_2\text{Sn}_4\text{S}_9$ ($\text{Cu}_2\text{SnS}_3 + \text{SnS}_2 \Leftrightarrow \text{Cu}_2\text{Sn}_4\text{S}_9$), яка є стабільною за температури 670 К. Цей же процес проходить і в усіх сплавах підсистеми $\text{Cu}_2\text{SnS}_3 - \text{Cu}_2\text{HgSnS}_4 - \text{SnS}_2$. При цьому в частині $\text{Cu}_2\text{SnS}_3 - \text{Cu}_2\text{HgSnS}_4 - \text{Cu}_2\text{Sn}_4\text{S}_9$ цей процес завершується із надлишком тернарної сполуки Cu_2SnS_3 , в частині $\text{Cu}_2\text{Sn}_4\text{S}_9 - \text{Cu}_2\text{HgSnS}_4 - \text{SnS}_2$ із надлишком бінарної сполуки SnS_2 , і лише на перерізі $\text{Cu}_2\text{Sn}_4\text{S}_9 - \text{Cu}_2\text{HgSnS}_4$ твердофазний процес завершується стехіометрично. Вказані вище твердофазні процеси призводять до того, що на ізотермічному перерізі встановлюється подвійна рівновага $\text{Cu}_2\text{HgSnS}_4 - \text{Cu}_2\text{Sn}_4\text{S}_9$.

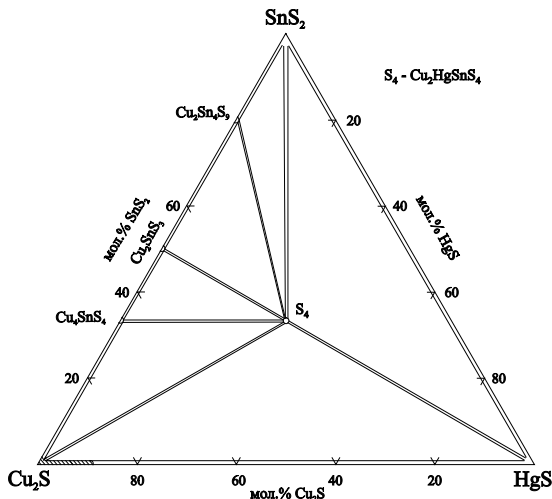


Рис. 2.27. Ізотермічний переріз системи $\text{Cu}_2\text{S} - \text{HgS} - \text{Sn}_2$ за температури 670 К.

2.4. Система $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{HgSe} - \text{SnSe}_2$

Для дослідження взаємодії компонентів квазіпотрійної системи $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{HgSe} - \text{SnSe}_2$ було синтезовано 150 сплавів (хімічний та фазовий склад сплавів наведений на рис. 2.28).

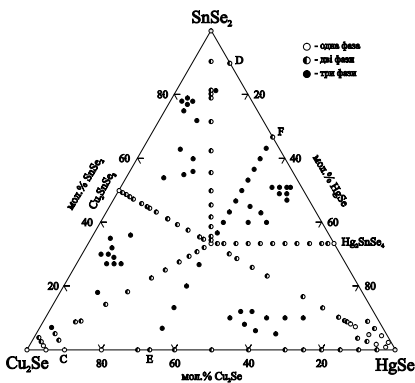


Рис. 2.28. Хімічний та фазовий склад сплавів системи $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{HgSe} - \text{SnSe}_2$.

2.4.1. Характеристика квазіподвійних систем, що обмежують квазіпотрійну систему

Системи $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{SnSe}_2$ і $\text{HgSe} - \text{SnSe}_2$ описані в літературі достатньо повно (див. підрозділи 1.2.1.4 та 1.2.2.4 даної роботи). Фазові рівноваги в системі $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{HgSe}$ описані в підрозділі 2.2.1. Ці дані використані при побудові проекції поверхні ліквідусу та ізотермічного перерізу квазіпотрійної системи $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{HgSe} - \text{SnSe}_2$ за температури 670 К.

2.4.2. Переріз $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3 - \text{HgSe}$

Наявні розбіжності в літературних даних, що стосуються характеру взаємодії компонентів перерізу $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3 - \text{HgSe}$, спричинили необхідність більш детального його вивчення. За результатами досліджень побудовано фазову діаграму перерізу $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3 - \text{HgSe}$, яка зображена на рис. 2.29. В системі підтверджено існування тетрарної сполуки $\text{Cu}_2\text{HgSnSe}_4$, яка плавиться конгруентно за температури 981 К. З вихідними компонентами перерізу $\text{Cu}_2\text{HgSnSe}_4$ утворює евтектики [16]. Координати евтектичних точок: 11 мол. % HgSe і 955 К та 84 мол. % HgSe і 950 К відповідно.

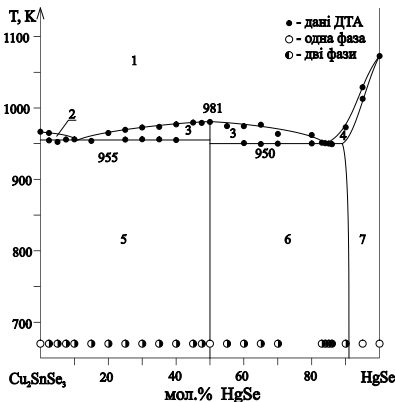


Рис. 2.29. Діаграма стану системи $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3 - \text{HgSe}$:
 1 – L, 2 – L + Cu_2SnSe_3 , 3 – L + $\text{Cu}_2\text{HgSnSe}_4$, 4 – L + β ,
 5 – Cu_2SnSe_3 + $\text{Cu}_2\text{HgSnSe}_4$, 6 – $\text{Cu}_2\text{HgSnSe}_4$ + β , 7 – β .

На основі HgSe за температури 670 К встановлено існування твердого розчину протяжністю 0 – 9 мол. % Cu_2SnSe_3 (рис. 2.30). В межах твердого розчину період елементарної комірки a зменшується від 0,6059 нм у HgSe до 0,5971 нм у граничного сплаву (табл. 2.9). Зменшення періоду та об'єму комірки пов'язане з розмірним фактором.

В структурі HgSe атоми ртутію, які знаходяться в тетраедричних порожнинах найщільнішої упаковки з атомів Se, заміщуються статистичною сумішшю атомів (0,5 Cu + 0,25 Hg + 0,25 Sn), для якої усереднений іонний радіус $\approx 0,082$ нм. Оскільки іонний радіус $r(\text{Hg}^{2+}) \approx 0,110$ нм [17], то при такому заміщенні будемо спостерігати зменшення об'єму кубічної ґратки.

Розчинність на основі Cu_2SnSe_3 незначна. Дифрактограма сплаву із вмістом 2,5 мол. % HgSe не вказує на зміну параметру кубічної ґратки в порівнянні з параметрами ґратки у Cu_2SnSe_3 .

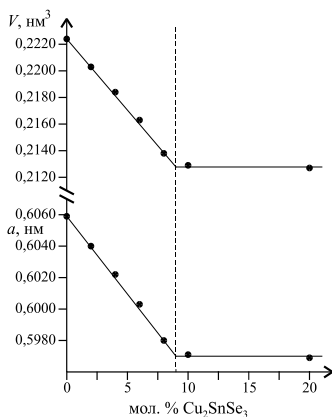


Рис. 2.30. Зміна періоду кубічної ґратки твердих розчинів на основі HgSe.

Таблиця 2.9.
Періоди кубічної ґратки твердих розчинів
у системі $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3 - \text{HgSe}$

Склад, мол. %		Параметри ґратки	
Cu_2SnSe_3	HgSe	a , нм	V , нм ³
0	100	0,6059	0,2224
2	98	0,6040	0,2203
4	96	0,6022	0,2184
6	94	0,6003	0,2163
8	92	0,5980	0,2138
10	90	0,5971	0,2129
20	80	0,5969	0,2127

2.4.3. Переріз $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{Cu}_2\text{HgSnSe}_4$

Переріз $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{Cu}_2\text{HgSnSe}_4$ є квазібінарним, евтектичного типу (рис. 2.31). Координати евтектичної точки: 33 мол. % $\text{Cu}_2\text{HgSnSe}_4$ і 944 К. Розчинність на основі Cu_2Se (α' -твердий розчин) за температури 944 К не перевищує 22 мол. % $\text{Cu}_2\text{HgSnSe}_4$ і зменшується зі зниженням температури.

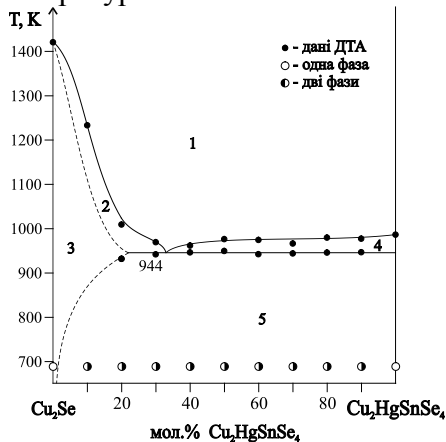


Рис. 2.31. Діаграма стану перерізу $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{Cu}_2\text{HgSnSe}_4$:
 1 – L, 2 – L + α' , 3 – α' , 4 – L + $\text{Cu}_2\text{HgSnSe}_4$, 5 – $\alpha' + \text{Cu}_2\text{HgSnSe}_4$.

2.4.4. Переріз $\text{Cu}_2\text{HgSnSe}_4 - \text{SnSe}_2$

Фазова діаграма перерізу $\text{Cu}_2\text{HgSnSe}_4 - \text{SnSe}_2$ зображена на рис. 2.32. Переріз є квазібінарною системою із евтектичним типом взаємодії компонентів. Евтектична точка має координати: 87 мол. % SnSe_2 і 871 К. Розчинність на основі компонентів є меншою 5 мол. % SnSe_2 і 2 мол. % $\text{Cu}_2\text{HgSnSe}_4$.

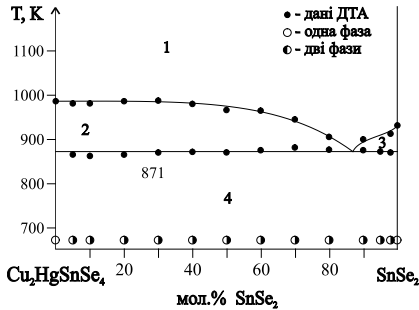


Рис. 2.32. Діаграма стану перерізу $\text{Cu}_2\text{HgSnSe}_4 - \text{SnSe}_2$:
1 – L, 2 – L + $\text{Cu}_2\text{HgSnSe}_4$, 3 – L + SnSe_2 ,
4 – $\text{Cu}_2\text{HgSnSe}_4$ + SnSe_2 .

2.4.5. Переріз $\text{Cu}_2\text{HgSnSe}_4 - \text{Hg}_2\text{SnSe}_4$

Переріз $\text{Cu}_2\text{HgSnSe}_4 - \text{Hg}_2\text{SnSe}_4$ є квазібінарним в підсолідусній області (рис. 2.33). НТР-модифікація Hg_2SnSe_4 кристалізується в тетрагональній сингонії (ПГ $I\bar{4}$, $a = 0,57779$ нм, $c = 1,1559$ нм). Кристалічна структура ВТР-модифікації Hg_2SnSe_4 не встановлена. Інконгруентний характер плавлення тернарної сполуки зумовлює наявність двох трифазних областей (поля 4 та 5) на діаграмі. Ліквідус перерізу складається з двох ліній первинної кристалізації $\text{Cu}_2\text{HgSnSe}_4$ і β -твердих розчинів на основі HgSe . Вторинна кристалізація представлена полями кристалізації бінарної евтектики $L \leftrightarrow \text{Cu}_2\text{HgSnSe}_4 + \beta$ і бінарної перитектики $L + \beta \leftrightarrow \eta'\text{-Hg}_2\text{SnSe}_4$. Кристалізація всіх сплавів завершується за температури

833 К потрійним перитектичним процесом $L + \beta \Leftrightarrow \text{Cu}_2\text{HgSnSe}_4 + \eta'\text{-Hg}_2\text{SnSe}_4$. Ефекти за температури 813 К зумовлені поліморфним перетворенням $\eta'\text{-Hg}_2\text{SnSe}_4 \Leftrightarrow \eta\text{-Hg}_2\text{SnSe}_4$.

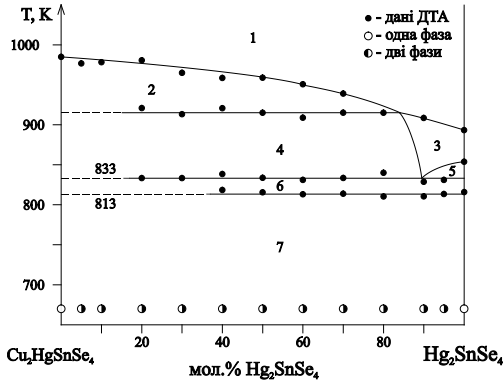


Рис. 2.33. Діаграма стану перерізу $\text{Cu}_2\text{HgSnSe}_4 - \text{Hg}_2\text{SnSe}_4$:
 1 – L, 2 – L + $\text{Cu}_2\text{HgSnSe}_4$, 3 – L + β , 4 – L + β +
 $\text{Cu}_2\text{HgSnSe}_4$, 5 – L + β + $\eta'\text{-Hg}_2\text{SnSe}_4$, 6 – $\text{Cu}_2\text{HgSnSe}_4$ +
 $\eta'\text{-Hg}_2\text{SnSe}_4$, 7 – $\text{Cu}_2\text{HgSnSe}_4$ + $\eta\text{-Hg}_2\text{SnSe}_4$.

2.4.6. Переріз C – D (C – 90 мол.% Cu_2Se ; 10 мол.% HgSe ; D – 90 мол.% SnSe_2 ; 10 мол.% HgSe)

Переріз C – D (рис. 2.34) перетинає чотири квазіпотрійні підсистеми: $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{HgSe} - \text{Cu}_2\text{HgSnSe}_4$, $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{Cu}_2\text{SnSe}_3 - \text{Cu}_2\text{HgSnSe}_4$, $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3 - \text{Cu}_2\text{HgSnSe}_4 - \text{SnSe}_2$ і $\text{HgSe} - \text{SnSe}_2 - \text{Cu}_2\text{HgSnSe}_4$, на які розділяють досліджувану систему квазібінарні перетини $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3 - \text{HgSe}$, $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{Cu}_2\text{HgSnSe}_4$ і $\text{Cu}_2\text{HgSnSe}_4 - \text{SnSe}_2$.

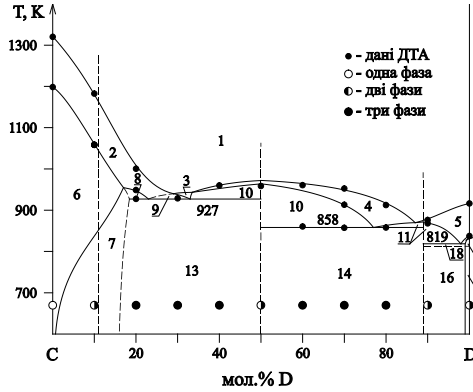


Рис. 2.34. Фазові рівноваги на перерізі C – D (C – 90 мол.% Cu_2Se , 10 мол.% HgSe ; D – 90 мол.% SnSe_2 , 10 мол.% HgSe): 1 – L, 2 – L + α' , 3 – L + Cu_2SnSe_3 , 4 – L + $\text{Cu}_2\text{HgSnSe}_4$, 5 – L + SnSe_2 , 6 – α' , 7 – α' + $\text{Cu}_2\text{HgSnSe}_4$, 8 – L + α' + $\text{Cu}_2\text{HgSnSe}_4$, 9 – L + α' + Cu_2SnSe_3 , 10 – L + Cu_2SnSe_3 + $\text{Cu}_2\text{HgSnSe}_4$, 11 – L + SnSe_2 + $\text{Cu}_2\text{HgSnSe}_4$, 12 – L + SnSe_2 + η' - Hg_2SnSe_4 , 13 – α' + Cu_2SnSe_3 + $\text{Cu}_2\text{HgSnSe}_4$, 14 – Cu_2SnSe_3 + $\text{Cu}_2\text{HgSnSe}_4$ + SnSe_2 , 15 – SnSe_2 + η' - Hg_2SnSe_4 , 16 – SnSe_2 + $\text{Cu}_2\text{HgSnSe}_4$ + η' - Hg_2SnSe_4 , 17 – SnSe_2 + η' - Hg_2SnSe_4 , 18 – $\text{Cu}_2\text{HgSnSe}_4$ + SnSe_2 + η' - Hg_2SnSe_4 .

Ліквідус перерізу складається з чотирьох ділянок первинної кристалізації: α' -твердих розчинів на основі Cu_2Se , Cu_2SnSe_3 , $\text{Cu}_2\text{HgSnSe}_4$ і SnSe_2 . Нижче ліквідусу переріз перетинає об'єми вторинної кристалізації бінарних евтектик $L \Leftrightarrow \alpha' + \text{Cu}_2\text{HgSnSe}_4$, $L \Leftrightarrow \alpha' + \text{Cu}_2\text{SnSe}_3$, $L \Leftrightarrow \text{Cu}_2\text{HgSnSe}_4 + \text{Cu}_2\text{SnSe}_3$, $L \Leftrightarrow \text{Cu}_2\text{HgSnSe}_4 + \text{SnSe}_2$ та $L \Leftrightarrow \text{SnSe}_2 + \eta'$ - Hg_2SnSe_4 . Солідусом перетину є граничні склади α' -твердого розчину, лінія завершення вторинної кристалізації бінарних евтектик $L \Leftrightarrow \alpha' + \text{Cu}_2\text{HgSnSe}_4$ і $L \Leftrightarrow \text{SnSe}_2 + \eta'$ - Hg_2SnSe_4 , горизонтальні лінії за температур 927 К, 858 К і 819 К, що відповідають евтектичним

процесам $L \Leftrightarrow \alpha' + \text{Cu}_2\text{SnSe}_3 + \text{Cu}_2\text{HgSnSe}_4$, $L \Leftrightarrow \text{Cu}_2\text{SnSe}_3 + \text{Cu}_2\text{HgSnSe}_4 + \text{SnSe}_2$ і $L \Leftrightarrow \text{Cu}_2\text{HgSnSe}_4 + \text{SnSe}_2 + \eta' - \text{Hg}_2\text{SnSe}_4$ відповідно.

Підсолідусна частина системи побудована за даними ХФА, МСА і підтверджується даними ДТА.

2.4.7. Переріз Е – F (Е – 66,7 мол. % Cu_2Se ; 33,33 мол. % HgSe ; Е – 66,7 мол. % SnSe_2 ; 33,3 мол. % HgSe)

Переріз Е – F (рис. 2.35) перетинає дві підсистеми $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{HgSe} - \text{Cu}_2\text{HgSnSe}_4$ і $\text{HgSe} - \text{SnSe}_2 - \text{Cu}_2\text{HgSnSe}_4$. Ліквідус перерізу складається з трьох ліній: первинної кристалізації α' -твердих розчинів на основі Cu_2Se , первинної кристалізації $\text{Cu}_2\text{HgSnSe}_4$ і лінії початку випадання з розплаву кристалів SnSe_2 .

Солідусом перерізу виступають граничні склади α' -твердих розчинів вище температури нонваріантного процесу, лінії завершення вторинної кристалізації бінарних евтектик $L \Leftrightarrow \alpha' + \beta$ і $L \Leftrightarrow \text{SnSe}_2 + \eta' - \text{Hg}_2\text{SnSe}_4$ і горизонтальні лінії за температур 918 К і 819 К, що є складовими евтектичних процесів $L \Leftrightarrow \alpha' + \beta + \text{Cu}_2\text{HgSnSe}_4$ і $L \Leftrightarrow \text{Cu}_2\text{HgSnSe}_4 + \text{SnSe}_2 + \eta' - \text{Hg}_2\text{SnSe}_4$. Між лініями ліквідусу і солідусу поряд з полями первинної кристалізації знаходяться поля вторинної кристалізації процесів $L \Leftrightarrow \alpha' + \beta$, $L \Leftrightarrow \alpha' + \text{Cu}_2\text{HgSnSe}_4$, $L \Leftrightarrow \text{Cu}_2\text{HgSnSe}_4 + \text{SnSe}_2$, $L \Leftrightarrow \text{SnSe}_2 + \eta' - \text{Hg}_2\text{SnSe}_4$. В підсолідусній області з усіх досліджуваних сплавів, однофазним є сплав із вмістом 50 мол. % F, що відповідає тетрарній сполуці $\text{Cu}_2\text{HgSnSe}_4$, двофазними є сплави із вмістом 0 і 100 мол. % F. Решта сплавів містять три фази.

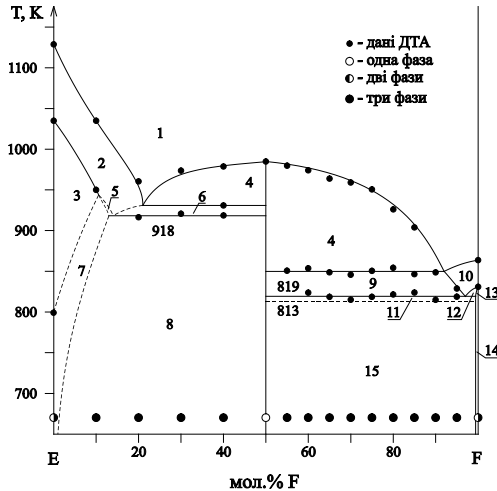


Рис. 2.35. Діаграма стану перерізу E – F (E – 66,7 мол.% Cu_2Se , 33,33 мол.% HgSe ; F – 66,7 мол.% SnSe_2 , 33,3 мол.% HgSe): 1 – L, 2 – L + α' , 3 – α' , 4 – L + $\text{Cu}_2\text{HgSnSe}_4$, 5 – L + $\alpha' + \beta$, 6 – L + $\alpha' + \text{Cu}_2\text{HgSnSe}_4$, 7 – $\alpha' + \beta$, 8 – $\alpha' + \beta + \text{Cu}_2\text{HgSnSe}_4$, 9 – L + $\text{Cu}_2\text{HgSnSe}_4 + \text{SnSe}_2$, 10 – L + SnSe_2 , 11 – $\text{Cu}_2\text{HgSnSe}_4 + \text{SnSe}_2 + \eta'\text{-Hg}_2\text{SnSe}_4$, 12 – L + $\text{SnSe}_2 + \eta'\text{-Hg}_2\text{SnSe}_4$, 13 – $\text{SnSe}_2 + \eta'\text{-Hg}_2\text{SnSe}_4$, 14 – $\text{SnSe}_2 + \eta'\text{-Hg}_2\text{SnSe}_4$, 15 – $\text{Cu}_2\text{HgSnSe}_4 + \text{SnSe}_2 + \eta\text{-Hg}_2\text{SnSe}_4$.

2.4.8. Проекція поверхні ліквідусу квазіпотрійної системи $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{HgSe} - \text{SnSe}_2$

Результати проведених досліджень квазіпотрійної системи дозволили побудувати проекцію її поверхні ліквідусу на концентраційний трикутник (рис. 2.36). Поверхня ліквідусу складається з шести областей первинної кристалізації: Cu_2Se (α' -твердих розчинів), Cu_2SnSe_3 , SnSe_2 , ВТР-модифікації Hg_2SnSe_4 , HgSe (β -твердих розчинів) і $\text{Cu}_2\text{HgSnSe}_4$. Поле первинної кристалізації тетрарної сполуки займає найбільшу площу на концентраційному трикутнику.

Поля первинної кристалізації розділені між собою 14

моновариантними лініями і 14 нонваріантними точками, з яких 9 (8 евтектичних і 1 перитектична) належать трифазним нонваріантним процесам і 5 (4 евтектичних і 1 перитектична) – чотирифазним нонваріантним процесам. Характер і температури нонваріантних процесів наведені в табл. 2.10.

Квазіпотрійна система $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{HgSe} - \text{SnSe}_2$ розбивається квазібінарними перерізами $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3 - \text{HgSe}$, $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{Cu}_2\text{HgSnSe}_4$ і $\text{Cu}_2\text{HgSnSe}_4 - \text{SnSe}_2$ на чотири підсистеми ($\text{SnSe}_2 - \text{Cu}_2\text{SnSe}_3 - \text{Cu}_2\text{HgSnSe}_4$, $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{HgSe} - \text{Cu}_2\text{HgSnSe}_4$, $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{Cu}_2\text{SnSe}_3 - \text{Cu}_2\text{HgSnSe}_4$ і $\text{HgSe} - \text{SnSe}_2 - \text{Cu}_2\text{HgSnSe}_4$).

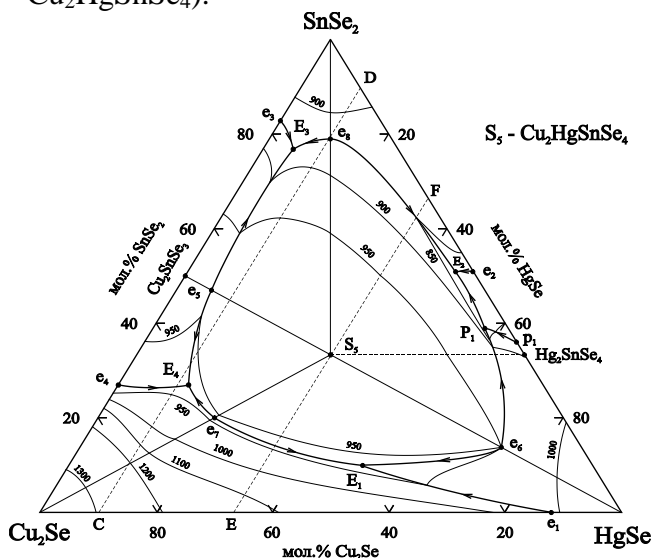


Рис. 2.26. Проекція поверхні ліквідусу системи $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{HgSe} - \text{SnSe}_2$ на концентраційний трикутник.

Наявність розчинності на основі Cu_2Se і HgSe обмежує величину нонваріантних площин, тому сплави, які не попадають на них, кристалізуються як однофазні (в межах твердих розчинів) і як двофазні.

Таблиця 2.10.

Характер і температури протікання нонваріантних процесів в системі $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{HgSe} - \text{SnSe}_2$

Нонв. точки	Процеси	Т, К	Склад, мол. %		
			Cu_2Se	HgSe	SnSe_2
e_1	$L \Leftrightarrow \alpha' + \beta$	988	12	88	–
e_2	$L \Leftrightarrow \text{SnSe}_2 + \eta' - \text{Hg}_2\text{SnSe}_4$	837	–	49	51
e_3	$L \Leftrightarrow \text{Cu}_2\text{SnSe}_3 + \text{SnSe}_2$	873	17	–	83
e_4	$L \Leftrightarrow \alpha' + \text{Cu}_2\text{SnSe}_3$	940	73	–	27
e_5	$L \Leftrightarrow \text{Cu}_2\text{SnSe}_3 + S_5^*$	955	47	6	47
e_6	$L \Leftrightarrow \beta + S_5^*$	950	14	72	14
e_7	$L \Leftrightarrow \alpha' + S_5^*$	944	60	20	20
e_8	$L \Leftrightarrow S_5^* + \text{SnSe}_2$	871	10	10	80
E_1	$L \Leftrightarrow \alpha' + \beta + S_5^*$	918	40	50	10
E_2	$L \Leftrightarrow S_5^* + \eta' - \text{Hg}_2\text{SnSe}_4 + \text{SnSe}_2$	819	3	66	41
E_3	$L \Leftrightarrow S_5^* + \text{Cu}_2\text{SnSe}_3 + \text{SnSe}_2$	858	18	5	77
E_4	$L \Leftrightarrow \alpha' + \text{Cu}_2\text{SnSe}_3 + S_5^*$	927	61	12	17
p_1	$L + \beta \Leftrightarrow \eta' - \text{Hg}_2\text{SnSe}_4$	853	–	64	36
P_1	$L + \beta \Leftrightarrow S_5^* + \eta' - \text{Hg}_2\text{SnSe}_4$	833	4	57	13

$S_5^* - \text{Cu}_2\text{HgSnSe}_4$

2.4.9. Ізотермічний переріз системи $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{HgSe} - \text{SnSe}_2$ за температури 670 К

Фазові рівноваги в системі $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{HgSe} - \text{SnSe}_2$ за температури 670 К представлені ізотермічним перерізом (рис. 3.27). За цих умов тетрарна сполука $\text{Cu}_2\text{HgSnSe}_4$ знаходиться в рівновазі з усіма фазами квазіпотрійної системи. α' -Твердий розчин на основі ВТР-модифікації Cu_2Se за температури 670 К витягнутий вздовж сторони $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{HgSe}$, а β -твердий розчин на основі $\text{HgSe} - \text{SnSe}_2$ вздовж квазібінарного перерізу $\text{HgSe} - \text{Cu}_2\text{SnSe}_3$.

Розчинність на основі інших сполук є незначною і за температури 670 К не перевищує 2 мол. % відповідного компонента.

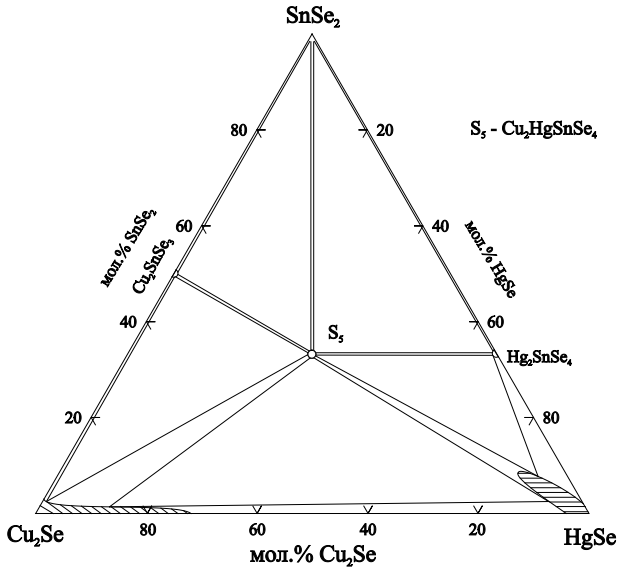


Рис. 3.27. Изотермичний переріз системи $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{HgSe} - \text{SnSe}_2$ за температури 670 К.

Бібліографія

1. Marchuk O. V., Gulay L. D., Parasyuk O. V. The $\text{Cu}_2\text{S} - \text{HgS} - \text{GeS}_2$ system at 670 K and the crystal structure of the $\text{Cu}_6\text{Hg}_{0.92}\text{GeS}_{5.92}$ compound / J. Alloys compd. 2002. 333. 143-146.
2. Ворошилов Ю. В., Мотря С. Ф., Семрад Е. Е. Фазовые равновесия в системах $\text{Hg} - \text{Ge}(\text{Sn}) - \text{S}(\text{Se})$ и кристаллическая структура соединений / 5 Всес. конф. по кристаллохимии интермет. соедин. Тезисы докл. / г. Львов. 1989. 66.
- 3 Мотря С. Ф. Тройные системы ртуть – германий(олово) – сера(селен) / В сб.: Получение и свойства сложных полупроводников / г. Киев: УМК ВО. 1991. 17-26.
4. Борисова З. У. Химия стеклообразных полупроводников / Л.: ЛГУ. 1972. 247.

5. Парасюк О., Піскач Л., Моренко А., Галка В., Марчук О. Фазові рівноваги в квазібінарних системах $\text{Cu}_{2-x}\text{Te}(\text{Se}) - \text{Cd}(\text{Hg})\text{Te}(\text{Se})$ / Науковий вісник ВДУ. 1997. 35-37.
6. Парасюк О. В., Олексеюк І. Д., Марчук О. В. Фазові рівноваги в системах $\text{Cu}_2\text{Si}(\text{Ge}, \text{Sn})\text{Se}_3 - \text{HgSe}$ / Укр. хім. журнал. 1998. 64(9). 20-23.
7. Парасюк О. В., Олексеюк І. Д., Галка В. О., Марчук О. В. Фазові рівноваги в системах $\text{A}^{\text{I}}\text{B}^{\text{II}}\text{Se}_2 - \text{HgSe}$ та $\text{A}_2\text{C}^{\text{IV}}\text{Se}_3 - \text{HgSe}$ ($\text{A}^{\text{I}} - \text{Ag}, \text{Cu}$; $\text{B}^{\text{II}} - \text{Ga}, \text{In}$; $\text{C}^{\text{IV}} - \text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}$) / Фізика конденсованих високо-молекулярних систем. Наукові записки Рівненського педінституту. 1997. 3. 158-163.
8. Квазіпотрійні халькогенідні системи / Олексеюк І., Парасюк О., Піскач Л., Горгут Г., Змій О., Криховець О., Сиса Л., Кадикало Е., Строк Е., Марчук О., Галка В. / За ред. Олексеюка І. Т.1. / Луцьк: Вежа. 1999. 168.
9. Марчук О. В., Парасюк О. В. Ізотермічні перетини квазіпотрійних систем $\text{Cu}_2\text{X} - \text{HgX} - \text{C}^{\text{IV}}\text{X}_2$ ($\text{C}^{\text{IV}} - \text{Ge}, \text{Sn}$; $\text{X} - \text{S}, \text{Se}$) при 670 К / XV Українська конференція з неорганічної хімії з міжнародною участю / м. Київ. 2001. 218.
10. Олексеюк І. Д., Марчук О. В., Парасюк О. В., Божко В. В., Галян В. В. Фізико-хімічні та фізичні властивості стекол системи $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{HgSe} - \text{GeSe}_2$ / ФХТТ. 2001. 2(1) 69-71.
11. Виноградова Г. З. Стеклообразование и фазовые равновесия в халькогенидных системах. М.: Наука, 1984. 174.
12. Галян В.В. Вплив модифікаторів ($\text{HgSe}, \text{Cu}_2\text{Se}$) на фізичні властивості склоподібного диселеніду германію. Автореф. дис. ... канд. фіз-мат. наук: 01.04.10 / м. Луцьк. 2003. 17.

13. Olekseyuk I. D., Marchuk O. V., Dydchak I. V., Parasyuk O. V., Piskach L. V. Phase equilibria in the $\text{Cu}_2\text{SnS}_3 - \text{Zn}(\text{Hg})\text{S}$ systems / Seventh international conference on crystal chemistry of intermetallic compounds. / L'viv. 1999. 14.
14. Олексеюк І., Марчук О., Дудчак І., Парасюк О., Піскач Л. Фазові рівноваги в системах $\text{Cu}_2\text{SnS}_3 - \text{Zn}(\text{Cd}, \text{Hg})\text{S}$ / Вісн. Львівського ун-ту. Сер. хім. 2000. 39. 48-52.
15. Олексеюк І. Д., Марчук О. В, Парасюк О. В. Фазові рівноваги в квазіпотрійній системі $\text{Cu}_2\text{S} - \text{HgS} - \text{SnS}_2$ / XVI Українська конференція з неорганічної хімії за участю закордонних учених / м. Ужгород. 2004. 188.
16. Parasyuk O. V., Olekseyuk I. D., Marchuk O. V. (1999). The $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{HgSe} - \text{SnSe}_2$ system. *J. Alloys compd.* 287, 197-205.
17. Wiberg N. *Lehrbuch der Anorganischen Chemie* / Berlin. 1995. 1838-1841.

РОЗДІЛ 3
КРИСТАЛІЧНІ СТРУКТУРИ ТЕТРАРНИХ СПОЛУК
 $\text{Cu}_2\text{HgGe}(\text{Sn})\text{S}(\text{Se})_4$ і $\text{Cu}_6\text{Hg}_{0.92}\text{GeS}_{5.92}$

3.1. Кристалічні структури сполук $\text{Cu}_2\text{HgGe}(\text{Sn})\text{S}_4$

Кристалічні структури сполук $\text{Cu}_2\text{HgGeS}_4$ та $\text{Cu}_2\text{HgSnS}_4$ вивчені X-променевим методом порошку. Дифрактограми складів $\text{Cu}_2\text{HgGeS}_4$ та $\text{Cu}_2\text{HgSnS}_4$ проіндексовані в тетрагональній сингонії (ПГ $I\bar{4}2m$). В табл. 3.1 наведені умови X-променевого експерименту та кристалографічні параметри цих сполук.

Таблиця 3.1.

Результати дослідження кристалічної структури
тетрарних сполук $\text{Cu}_2\text{HgGeS}_4^*$ і $\text{Cu}_2\text{HgSnS}_4$

Сполука	$\text{Cu}_2\text{HgGeS}_4^*$	$\text{Cu}_2\text{HgSnS}_4$
Число формульних одиниць (Z)	2	2
a, (нм)	0,54797	0,55775
c, (нм)	1,05319	1,08868
c/a	1,922	1,952
Об'єм комірки (нм ³)	0,31624	0,3386
Кількість атомів в комірці	16	16
Густина (обрахована) (г/см ³)	5,55	5,63
Адсорбційний коефіцієнт (1/см)	703,18	900,73
Випромінювання і довжина хвилі (нм)	Cu 0,154178	
Дифрактометр	ДРОН 4-13	
Спосіб обрахунку	Повнопрофільний	
Програма для обрахунку	CSD	DBWS-9411
Кількість атомних позицій	4	4
Кількість вільних параметрів	9	9
2 Θ та sin Θ/λ (макс.)	98,98; 0,493	98,98; 0,493
R(інтенс.); R(проф.)	0,0625; 0,1480	0,0723; 0,0751
Фактор шкали	0,869	0,725
Вісь текстури і параметр	[001] 0,87	[100] 1,075

* – НТР-модифікація

Аналіз індексів hkl рефлексів та їх інтенсивностей вказав на можливу приналежність структури сполук $\text{Cu}_2\text{HgGe}(\text{Sn})\text{S}_4$ до структурного типу станіну – $\text{Cu}_2\text{FeSnS}_4$ (ПГ $I\bar{4}2m$, $a = 0,5449$ нм, $c = 1,0757$ нм [1]). Для уточнення структури сполук був вибраний варіант, в якому положення атомів Fe сполуки $\text{Cu}_2\text{FeSnS}_4$ зайняте атомами Hg, а у випадку сполуки $\text{Cu}_2\text{HgGeS}_4^*$ положення атомів Sn зайняте атомами Ge. Уточнення координат та ізотропних теплових параметрів атомів (табл. 3.2) в цій моделі привело до задовільних значень фактора розбіжності, що вказує на правильність вибраної нами моделі. Спостережувані, розраховані та різниці між ними дифрактограми сполук, при цих параметрах атомів, наведені на рис. 3.1. та 3.2.

Таблиця 3.2.

Параметри атомів для сполук $\text{Cu}_2\text{HgGeS}_4^*$ та $\text{Cu}_2\text{HgSnS}_4$

Атом	ПСТ	x/a	y/b	z/c	$B_{\text{ізо}} \cdot 10^2, \text{нм}^2$
$\text{Cu}_2\text{HgGeS}_4^*$					
Cu	4(d)	0	1/2	1/4	0,97
Hg	2(a)	0	0	0	1,08
Ge	2(b)	0	0	1/2	0,29
S	8(i)	0,2775	x	0,1345	0,23
$\text{Cu}_2\text{HgSnS}_4$					
Cu	4(d)	0	1/2	1/4	2,3
Hg	2(a)	0	0	0	1,5
Sn	2(b)	0	0	1/2	0,6
S	8(i)	0,263	x	0,1430	0,2

Усі атоми в структурі даних сполук мають тетраедричне оточення: тетраедри навколо атомів металів утворені атомами сульфуру і кожен атом сульфуру оточений 4-ма катіонами (рис. 3.3).

Міжатомні віддалі в структурі сполук $\text{Cu}_2\text{HgGeS}_4^*$ та $\text{Cu}_2\text{HgSnS}_4$ приведені у табл. 3.3.

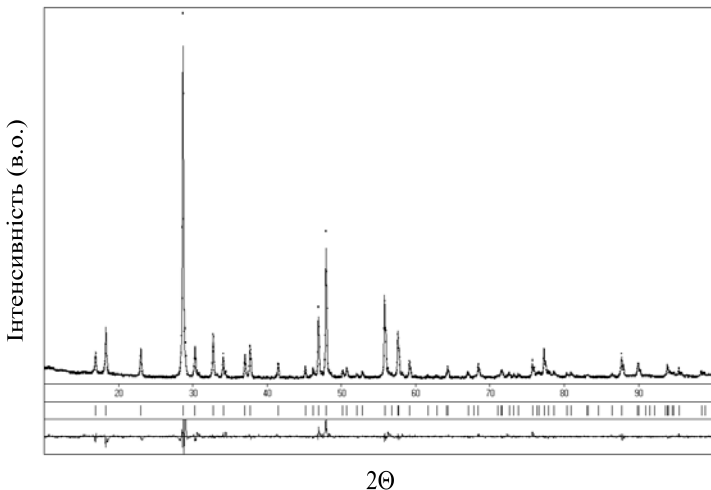


Рис. 3.1. Спостережувана і розрахована дифрактограми сполуки $\text{Cu}_2\text{HgGeS}_4^*$ та різницєва між ними.

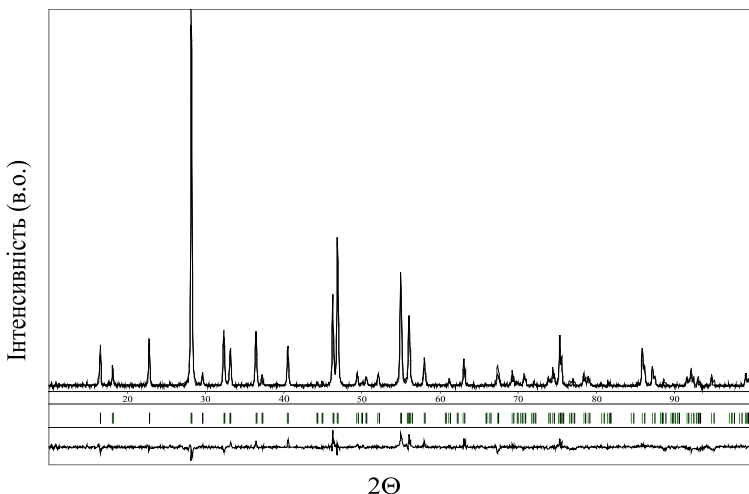


Рис. 3.2. Спостережувана і розрахована дифрактограми сполуки $\text{Cu}_2\text{HgSnS}_4$ та різницєва між ними.

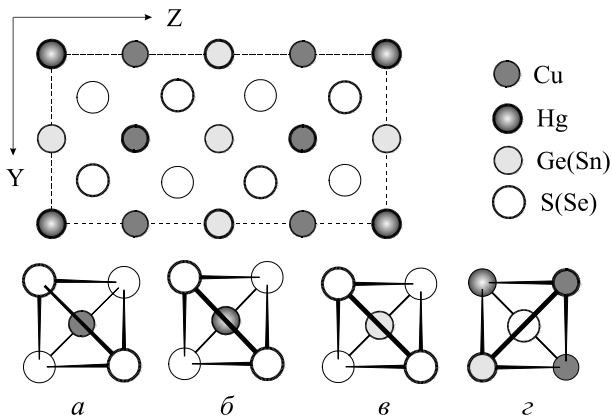


Рис. 3.3. Проекція елементарної комірки тетрадрних сполук $\text{Cu}_2\text{HgGe(Sn)S(Se)}_4$ на площину YZ та координаційні многогранники атомів Cu (а), Hg (б), Ge(Sn) (в) та S(Se) (г).

Таблиця 3.3.

Міжатомні віддалі для тетрадрних сполук $\text{Cu}_2\text{HgGeS}_4^*$ і $\text{Cu}_2\text{HgSnS}_4$

$\text{Cu}_2\text{HgGeS}_4^*$				$\text{Cu}_2\text{HgSnS}_4$			
Атоми		δ (нм)		Атоми		δ (нм)	
Cu	– 4S	0,2298		Cu	– 4S	0,229	
Hg	– 4S	0,2575		Hg	– 4S	0,259	
Ge	– 4S	0,2231		Ge	– 4S	0,243	
S	– 2Cu	0,2298		S	– 2Cu	0,229	
	– Hg	0,2575			– Hg	0,259	
	– Ge	0,2231			– Ge	0,243	

Згідно літературних даних [2] сполука $\text{Cu}_2\text{HgGeS}_4$ в інтервалі температур 923 – 950 К зазнає поліморфного перетворення. Нами було синтезовано сплав із компонентним вмістом 50 мол. % HgS та 50 мол. % Cu_2GeS_3 і проведено його гомогенізуючий

відпал за температури 970 К на протязі 100 годин.

Більшість із X-променевих дифракційних піків цього сплаву було проіндексовано в ромбічній сингонії із параметрами комірки вказаними в табл. 3.4. Залишкові піки належать НТР-модифікації сполуки $\text{Cu}_2\text{HgGeS}_4$. Наявність цієї фази була врахована при встановленні кристалічної структури ВТР-модифікації $\text{Cu}_2\text{HgGeS}_4$.

Таблиця 3.4.

Результати дослідження кристалічної структури
тетрарної сполуки $\text{Cu}_2\text{HgGeS}_4^{**}$

Число формульних одиниць (Z)	2
Просторова група	$R\bar{m}2_1$
a, (нм)	0,76822
b, (нм)	0,65561
c, (нм)	0,63144
Об'єм комірки (нм ³)	0,31803
Кількість атомів в комірці	16
Густина (обрахована) (г/см ³)	5,52
Випромінювання і довжина хвилі (нм)	Cu 0,154178
Дифрактометр	ДРОН 4-13
Спосіб обрахунку	Повнопрофільний
Програма для обрахунку	DBWS-9411
Кількість атомних позицій	6
Кількість вільних параметрів	22
2 Θ та $\sin\Theta/\lambda$ (макс.)	99,45; 0,495
R(інтенс.)	0,0835
R(проф.)	0,0451***
Фактор шкали	0,755(2)
Вісь текстури і параметр	[110] 0,816(4)

** – ВТР-модифікація;

*** – вміст основного компонента становить $\approx 96\%$

Координати атомів в структурі сполуки $\text{Cu}_2\text{HgGeS}_4^{**}$ і їх ізотропні теплові параметри приведені в табл. 3.5. Спостережувана та розрахована дифрактограми сполуки,

при цих параметрах, і різниця між ними наведена на рис. 3.4. Міжатомні відстані приведені в табл. 3.6.

Таблиця 3.5.

Параметри атомів для сполуки $\text{Cu}_2\text{HgGeS}_4^{**}$

Атом	ПСТ	x/a	y/b	z/c	$V_{\text{изо}} \cdot 10^2, \text{нм}^2$
Cu	4(b)	0,246	0,173	0,471	2,1
Hg	2(a)	0	0,6551	0,483	2,9
Ge	2(a)	0	0,322	0,000****	1,6
S1	4(b)	0,227	0,176	0,118	0,8
S2	2(a)	0	0,280	0,619	1,6
S3	2(a)	0	0,664	0,058	3,6

**** – параметри зафіксовані

Таблиця 3.6.

Міжатомні віддалі для тетравної сполуки $\text{Cu}_2\text{HgGeS}_4^{**}$

Атоми			δ (нм)	Атоми			δ (нм)
Cu	–	S1	0,223	S1	–	Cu	0,223
	–	S1	0,248		–	Cu	0,248
	–	S2	0,222		–	Hg	0,252
	–	S3	0,229		–	Ge	0,212
Hg	–	2S1	0,252	S2	–	2Cu	0,222
	–	S2	0,260		–	Hg	0,260
	–	S3	0,268		–	Ge	0,242
Ge	–	2S1	0,212	S3	–	2Cu	0,229
	–	S2	0,242		–	Hg	0,268
	–	S3	0,227		–	Ge	0,227

Проекція елементарної комірки сполуки $\text{Cu}_2\text{HgGeS}_4^{**}$ на площину YX та координаційні многогранники атомів Cu1 (a), Hg1 (б), Ge1 (в), S1(г), S2(д) і S3(е) показані на рис. 3.5.

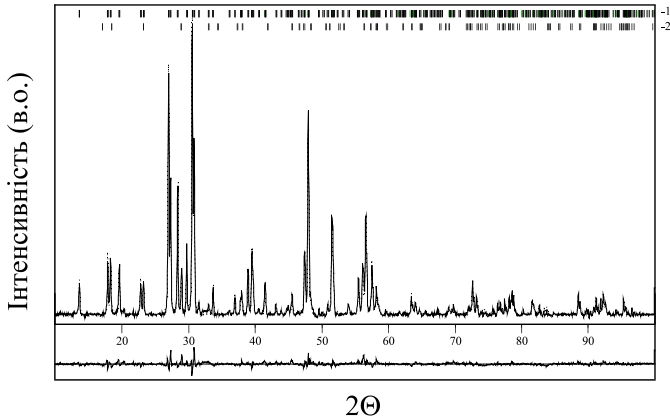


Рис. 3.4. Спостережувана і розрахована дифрактограми сполуки $\text{Cu}_2\text{HgGeS}_4$ та різниця між ними (1 – ВТР-модифікація; 2 – НТР-модифікація)

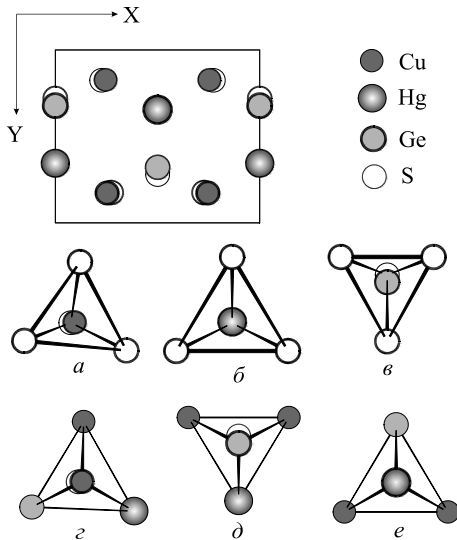


Рис. 3.5. Проекція елементарної комірки сполуки $\text{Cu}_2\text{HgGeS}_4$ ** на площину YX та координаційні многогранники атомів Cu (a), Hg (б), Ge (в), S1(г), S2(д) та S3(е).

3.2. Кристалічні структури сполук $\text{Cu}_2\text{HgGe}(\text{Sn})\text{Se}_4$

Кристалічна структура сполук $\text{Cu}_2\text{HgGeSe}_4$ та $\text{Cu}_2\text{HgSnSe}_4$ вивчена X-променевим методом порошку. Дифрактограми складів $\text{Cu}_2\text{HgGeSe}_4$ та $\text{Cu}_2\text{HgSnSe}_4$ були проіндексовані в тетрагональній сингонії (ПГ $I42m$) з періодами ґратки наведеними в табл. 3.7.

Таблиця 3.7.

Результати дослідження кристалічної структури тетрарних сполук $\text{Cu}_2\text{HgGeSe}_4$ і $\text{Cu}_2\text{HgSnSe}_4$

Сполука	$\text{Cu}_2\text{HgGeSe}_4$	$\text{Cu}_2\text{HgSnSe}_4$
Число формульних одиниць (Z)	2	2
a, (нм)	0,57456	0,58288
c, (нм)	1,10834	1,14179
c/a	1,929	1,959
Об'єм комірки (нм ³)	0,36589	0,3886
Кількість атомів в комірці	16	16
Густина (обрахована) (г/см ³)	6,50	6,51
Адсорбційний коефіцієнт (1/см)	766,06	934,08
Випромінювання і довжина хвилі (нм)	Cu 0,154178	
Дифрактометр	ДРОН 4-13	
Спосіб обрахунку	Повнопрофільний	
Програма для обрахунку	CSD	
Кількість атомних позицій	4	4
Кількість вільних параметрів	9	9
2 θ та $\sin\theta/\lambda$ (макс.)	99,71; 0,496	99,19; 0,494
R(інтенс.); R(проф.)	0,047; 0,088	0,070; 0,088
Фактор шкали	0,880	0,957
Вісь текстури і параметр	[001] 0,82	[001] 0,342

Для уточнення координат та ізотропних теплових параметрів атомів в структурі сполук $\text{Cu}_2\text{HgGeSe}_4$ та $\text{Cu}_2\text{HgSnSe}_4$ (табл. 3.8 та рис. 3.9) було вибрано модель кристалічної структури станіну ($\text{Cu}_2\text{FeSnS}_4$), в якій положення атомів Fe сполуки $\text{Cu}_2\text{FeSnS}_4$ зайняте атомами Hg, положення атомів S зайняте атомами Se, а у випадку

сполуки $\text{Cu}_2\text{HgGeSe}_4$ положення атомів Sn зайняте атомами Ge.

Спостережені та розраховані дифрактограми сполук, при цих параметрах атомів, наведені на (рис. 3.6 та рис. 3.7).

Таблиця 3.8.

Параметри атомів для сполуки $\text{Cu}_2\text{HgGeSe}_4$

АТОМ	ПСТ	x/a	y/b	z/c	$V_{\text{изо}} \cdot 10^2, \text{нм}^2$
Cu	4(<i>d</i>)	0	1/2	1/4	1,17
Hg	2(<i>a</i>)	0	0	0	1,51
Ge	2(<i>b</i>)	0	0	1/2	0,46
Se	8(<i>i</i>)	0,2721	<i>x</i>	0,1338	0,63

Таблиця 3.9.

Параметри атомів для сполуки $\text{Cu}_2\text{HgSnSe}_4$

АТОМ	ПСТ	x/a	y/b	z/c	$V_{\text{изо}} \cdot 10^2, \text{нм}^2$
Cu	4(<i>d</i>)	0	1/2	1/4	1,94
Hg	2(<i>a</i>)	0	0	0	1,43
Sn	2(<i>b</i>)	0	0	1/2	0,56
Se	8(<i>i</i>)	0,2591	<i>x</i>	0,1382	0,96

Усі атоми в структурі сполук $\text{Cu}_2\text{HgGeSe}_4$ і $\text{Cu}_2\text{HgSnSe}_4$ мають тетраедричне оточення: тетраедри навколо атомів металів утворені атомами селену і кожен атом селену оточений 4-ма катіонами (підрозділ 3.1., рис. 3.3).

Міжатомні віддалі в структурі сполук $\text{Cu}_2\text{HgGe}(\text{Sn})\text{Se}_4$ представлені у таблиці 3.10.

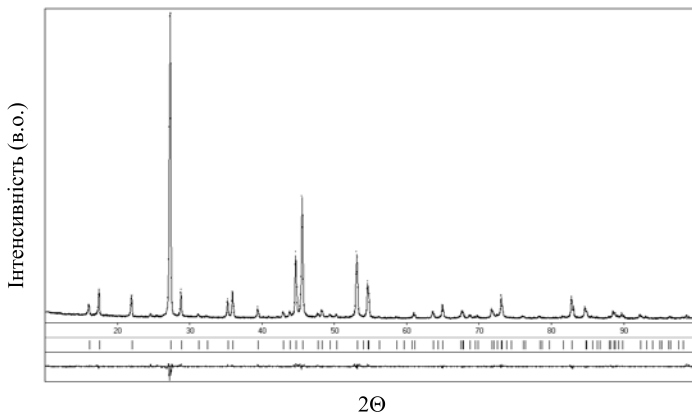


Рис. 3.6. Спостережувана і розрахована дифрактограми сполуки $\text{Cu}_2\text{HgGeSe}_4$ та різницєва між ними.

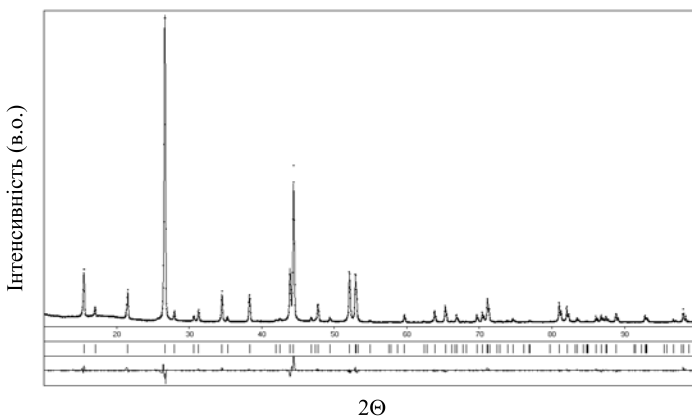


Рис. 3.7. Спостережувана і розрахована дифрактограми сполуки $\text{Cu}_2\text{HgSnSe}_4$ та різницєва між ними.

Таблиця 3.10.

Міжатомні віддалі для тетрарних
сполук $\text{Cu}_2\text{HgGeSe}_4$ і $\text{Cu}_2\text{HgSnSe}_4$

$\text{Cu}_2\text{HgGeSe}_4$				$\text{Cu}_2\text{HgSnSe}_4$			
Атоми			δ (нм)	Атоми			δ (нм)
Cu	–	4Se	0,2412	Cu	–	4Se	0,2426
Hg	–	4Se	0,2662	Hg	–	4Se	0,2657
Ge	–	4Se	0,2372	Ge	–	4Se	0,2539
Se	–	2Cu	0,2412	Se	–	2Cu	0,2426
	–	Hg	0,2662		–	Hg	0,2657
	–	Ge	0,2372		–	Sn	0,2539

3.3. Кристалічна структура сполуки $\text{Cu}_6\text{Hg}_{0.92}\text{GeS}_{5.92}$

Умови X-променевого експерименту та кристалографічні характеристики структури $\text{Cu}_6\text{Hg}_{0.92}\text{GeS}_{5.92}$ наведено в табл. 3.11.

Таблиця 3.11.

Результати дослідження кристалічної структури
тетрарної сполуки $\text{Cu}_6\text{Hg}_{0.92}\text{GeS}_{5.92}$

Число формульних одиниць (Z)	4
Просторова група	$P2_13$
a , (нм)	0,99988
Об'єм комірки (нм ³)	0,99964
Кількість атомів в комірці	55,3
Густина (обрахована) (г/см ³)	5,494
Випромінювання і довжина хвилі (нм)	Cu 0,154178
Дифрактометр	ДРОН-4-13
Спосіб обрахунку	Повнопрофільний
Програма для обрахунку	CSD
Кількість атомних позицій	8
Кількість вільних параметрів	24

2 Θ та $\sin\Theta/\lambda$ (макс.)	2 Θ та $\sin\Theta/\lambda$ (макс.)
R(інтенс.); R(проф.)	0,0605; 0,12158
Фактор шкали	0,7764

Аналіз індексів hkl рефлексів та їх інтенсивностей вказав на можливу приналежність структури сполуки $\text{Cu}_6\text{Hg}_{0.92}\text{GeS}_{5.92}$ до структурного типу $\text{Ag}_6\text{Hg}_{0.82}\text{GeS}_{5.82}$ (ПГ $P2_13$) [3]. Уточнення координат та ізотропних теплових параметрів атомів (табл. 3.12) привело до задовільних значень фактора розбіжності. Спостережувана та розрахована дифрактограми сполуки при цих параметрах атомів, а також різницєва між ними, представлені на рис. 3.8.

Таблиця 3.12.

Параметри атомів для сполуки $\text{Cu}_6\text{Hg}_{0.92}\text{GeS}_{5.92}$

Атом	ПСТ	x/a	y/b	z/c	$B_{130} \cdot 10^2, \text{нм}^2$
Cu1	12(b)	0,2484	0,4871	0,7540	2,1
Cu2	12(b)	0,6572	0,1652	0,9757	2,0
Hg1	4(a)	0,63092	x	x	1,14
Ge1	4(a)	0,9971	x	x	0,40
S1	4(a)	0,5002	x	x	1,20
S2	4(a)	0,1260	x	x	1,09
S3	4(a)	0,7666	x	x	1,2
S4	12(b)	0,3737	0,1190	0,3771	1,1

В структурі сполуки $\text{Cu}_6\text{Hg}_{0.92}\text{GeS}_{5.92}$ атоми Cu займають дві кристалографічні позиції (Cu1 та Cu2) і утворюють з атомами сульфуру структури у формі трикутників (рис. 3.9). Атоми Hg займають одну кристалографічну позицію і оточені двома сортами атомів сульфуру (S1 та S3), які формують лінійні структури. Міжатомні віддалі Hg – S добре узгоджується із відповідними віддальми в структурі $\text{Ag}_6\text{Hg}_{0.82}\text{GeS}_{5.82}$. Міжатомна віддаль Ge1 – S2 є дещо більша від віддалі Ge1 – S4 (табл. 3.13), внаслідок чого тетраедри утворені атомами Ge1, S4 та S2 є дещо деформованими, що має місце у структурі $\text{Ag}_6\text{Hg}_{0.82}\text{GeS}_{5.82}$. Всі аніони сульфуру у

структурі даної сполуки мають тетрадричне оточення, утворене катіонами відповідних металів.

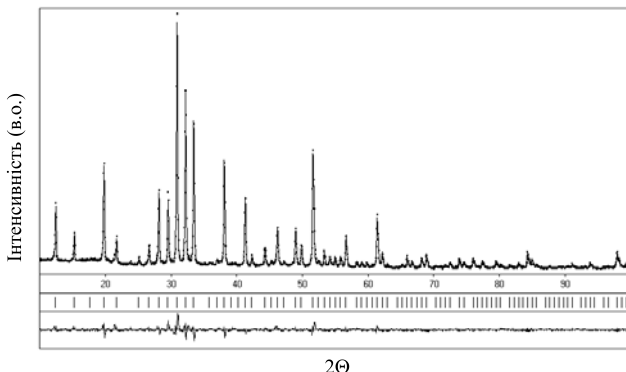


Рис. 3.8. Спостережувана і розрахована дифрактограми сполуки $\text{Cu}_6\text{Hg}_{0.92}\text{GeS}_{5.92}$ та їх різницєва.

Таблиця 3.13.

Міжатомні віддалі для тетрадрної сполуки $\text{Cu}_6\text{Hg}_{0.92}\text{GeS}_{5.92}$

Атоми			δ (нм)	Атоми			δ (нм)
Cu1	–	S3	0,2220	S1	–	Hg1	0,2263
–	–	S4	0,2245	–	–	3Cu2	0,2294
–	–	S4	0,2311	S2	–	3Ge1	0,2234
Cu2	–	S1	0,2294	S2	–	Cu2	0,2343
–	–	S2	0,2343	S3	–	3Cu2	0,2220
–	–	S4	0,2425	–	–	Hg1	0,2352
Hg1	–	S1	0,2263	S4	–	Ge1	0,2112
–	–	S3	0,2352	–	–	Cu1	0,2245
Ge1	–	3S4	0,2112	–	–	Cu1	0,2311
–	–	S2	0,2234	–	–	Cu2	0,2425

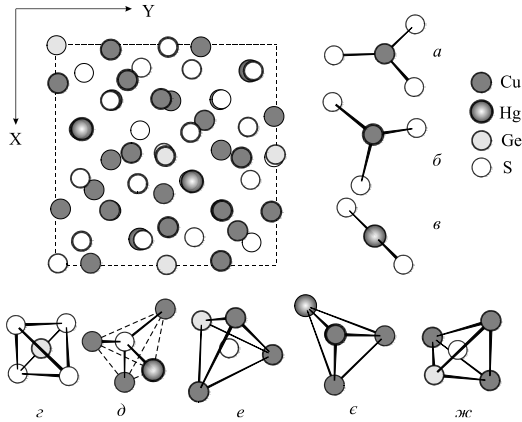


Рис. 3.9. Проекція елементарної комірки тетравної сполуки $\text{Cu}_6\text{Hg}_{0.92}\text{GeS}_{5.92}$ на площину XY та координаційні многогранники атомів Cu (*a*, *б*), Hg (*в*), Ge (*г*) та S (*д*, *е*, *є*, *ж*).

Бібліографія

1. Brockway L. O. The crystal structure of stannite $\text{Cu}_2\text{FeSnS}_4$ / *Z. Kristallogr.* 1934. 89. 434-441.
2. Parasyuk O. V., Gulay L. D., Romanyuk Ya. E., Olekseyuk I. D. Phase diagram of the quasi-binary $\text{Cu}_2\text{GeS}_3 - \text{HgS}$ system and crystal structure of the LT-modification of the $\text{Cu}_2\text{HgGeS}_4$ compound / *J. Alloys Compd.* 2002. 334. 143-146.
3. Gulay L. D., Parasyuk O. V. Crystal structure of the $\text{Ag}_6\text{Hg}_{0.82}\text{GeS}_{5.82}$ compound / *J. Alloys Compd.* 2001. 327. 100-103.

РОЗДІЛ 4
СИСТЕМИ $\text{Cu} - \text{B}^{\text{II}} - \text{D}^{\text{IV}} - \text{X}$
($\text{B}^{\text{II}} - \text{Zn, Cd, Hg}$; $\text{D}^{\text{IV}} - \text{Si, Ge, Sn}$; $\text{X} - \text{S, Se, Te}$)

4.1. Закономірності та особливості взаємодії компонентів у тетрарних системах $\text{Cu} - \text{B}^{\text{II}} - \text{D}^{\text{IV}} - \text{X}$ на перерізах $\text{Cu}_2\text{X} - \text{B}^{\text{II}}\text{X} - \text{D}^{\text{IV}}\text{X}_2$ і кристалічна структура тетрарних сполук

У чотирикомпонентних халькогенідних системах $\text{A}^{\text{I}} - \text{B}^{\text{II}} - \text{C}^{\text{III}} - \text{X}$, $\text{A}^{\text{I}} - \text{B}^{\text{II}} - \text{D}^{\text{IV}} - \text{X}$, $\text{A}^{\text{I}} - \text{C}^{\text{III}} - \text{D}^{\text{IV}} - \text{X}$ та $\text{B}^{\text{II}} - \text{C}^{\text{III}} - \text{D}^{\text{IV}} - \text{X}$ існують бінарні склади, які відповідають реалізації нормальної валентності, а також склади, які відповідають концентрації валентних електронів, що дорівнює 4 ел./ат. Згідно Горюнової Н. О. [1] у трикомпонентних системах на перетині ліній нормальної валентності і чотириелектронності утворюються тетрарні фази із тетраедричною координацією атомів.

При переході до чотирикомпонентних систем вище описані лінії трансформуються у площини. В застосуванні цих міркувань до розглядуваних нами систем $\text{A}^{\text{I}} - \text{B}^{\text{II}} - \text{D}^{\text{IV}} - \text{X}$ маємо по три набори складів, відповідно для нормальновалентних ($\text{A}_2^{\text{I}}\text{X}$, $\text{B}^{\text{II}}\text{X}$, $\text{D}^{\text{IV}}\text{X}_2$) та чотириелектронних ($\text{A}_2^{\text{I}}\text{X}_3$, $\text{B}^{\text{II}}\text{X}$, $\text{D}^{\text{IV}}\text{X}_2$). На рис. 4.1 зображено чотирикомпонентну систему у вигляді тетраедра із площинами, одна з яких утворена нормальновалентними бінарними халькогенідами, і є об'єктом даного дослідження.

Аналіз літературних даних і власних досліджень показав, що на даний час в квазіпотрійних системах $\text{Cu}_2\text{X} - \text{B}^{\text{II}}\text{X} - \text{D}^{\text{IV}}\text{X}_2$ серед двадцяти семи можливих побудованими є дев'ять ізотермічних перерізів за температури 670 К (для системи $\text{Cu}_2\text{S} - \text{CdS} - \text{SnS}_2$ за температури 770 К) та дев'ять проєкцій поверхонь ліквідусу (рис. 4.2 – 4.4,

табл. 4.1), а також ізотермічний переріз системи $\text{Cu}_2\text{S} - \text{HgS} - \text{GeS}_2$ за температури 670 К (підрозділ 2.1.1, рис. 2.2). У вказаних системах дослідженими є двадцять два політермічні перерізи $\text{Cu}_2\text{D}^{\text{IV}}\text{X}_3 - \text{B}^{\text{II}}\text{X}$ (Додаток А).

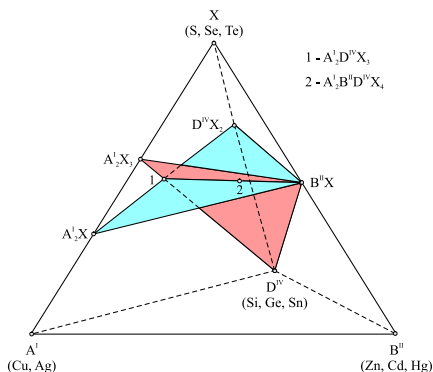


Рис. 4.1. Координаційний тетраедр системи $\text{A}^{\text{I}} - \text{B}^{\text{II}} - \text{D}^{\text{IV}} - \text{X}$.

Якщо проаналізувати проекції поверхонь ліквідусу, ізотермічні перерізи досліджених систем, а також політермічні перерізи $\text{Cu}_2\text{D}^{\text{IV}}\text{X}_3 - \text{B}^{\text{II}}\text{X}$ то можна встановити певні закономірності і особливості при заміні компонентів $\text{Zn} \rightarrow \text{Cd} \rightarrow \text{Hg}$, $\text{Si} \rightarrow \text{Ge} \rightarrow \text{Sn}$ та $\text{S} \rightarrow \text{Se} \rightarrow \text{Te}$.

В усіх досліджених системах утворюються тетраїрні сполуки складу $\text{Cu}_2\text{B}^{\text{II}}\text{D}^{\text{IV}}\text{X}_4$, що відповідає умовам утворення алмазоподібних сполук. Вони володіють вузькими областями гомогенності поблизу стехіометричного складу (за винятком сполук $\text{Cu}_2\text{HgGeSe}_4$ та $\text{Cu}_2\text{HgSiTe}_4$). В цинк- та кадмійвмісних системах ці сполуки утворюються за перитектичними реакціями, а в меркурійвмісних – плавляться конгруентно (табл. 4.1).

Вказані особливості пов'язані із великою різницею в температурі плавлення халькогенідів $\text{Zn}(\text{Cd})\text{X}$ та тернарних сполук $\text{Cu}_2\text{D}^{\text{IV}}\text{X}_3$, що проявляється на проекціях поверхонь ліквідусу квазіпотрійних систем найбільшими полями первинної кристалізації $\text{ZnS}(\text{Se})$ та $\text{CdS}(\text{Se})$.

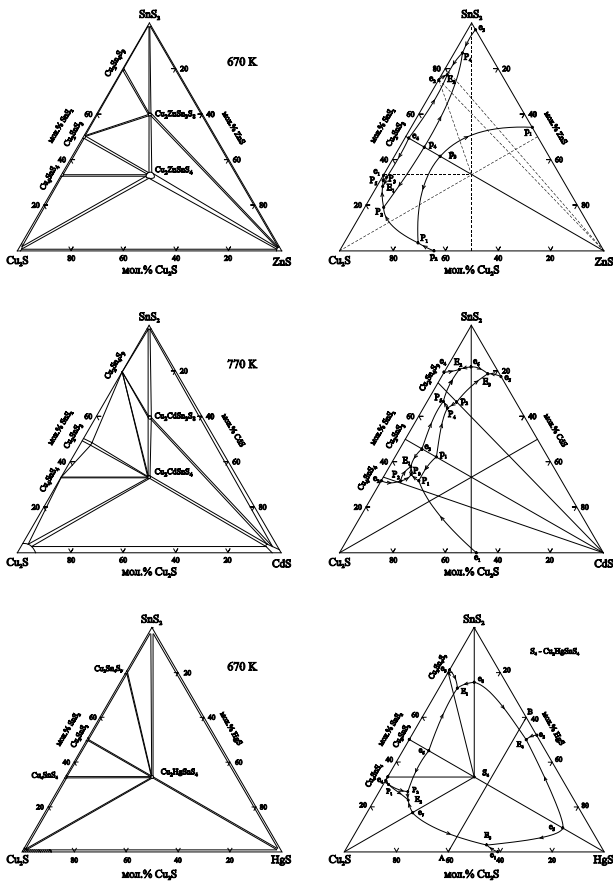


Рис. 4.2. Ізотермічні перерізи та проєкції поверхонь ліквідусу квазіпотрійних систем $\text{Cu}_2\text{S} - \text{Zn}(\text{Cd}, \text{Hg})\text{S} - \text{SnS}_2$.

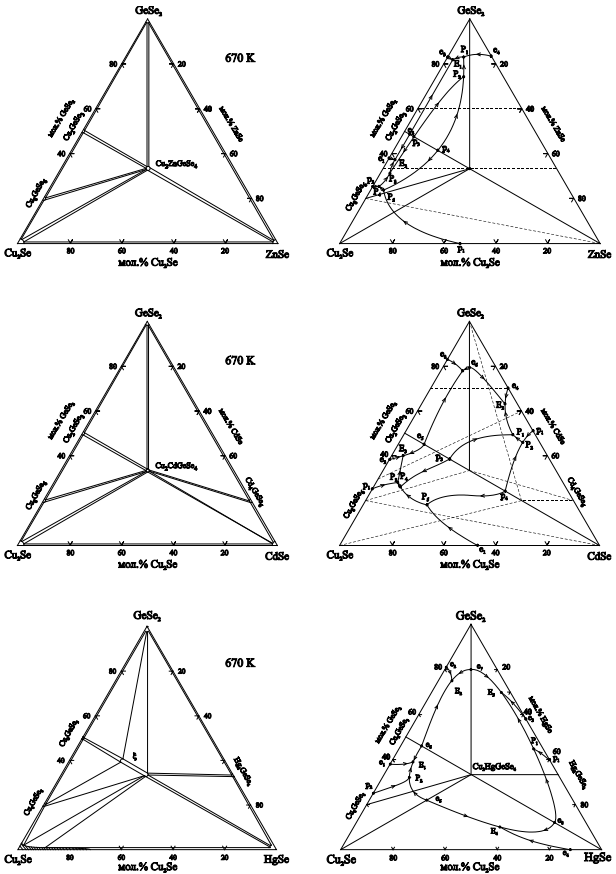


Рис. 4.3. Ізотермічні перерізи та проекції поверхонь ліквідусу квазіпотрійних систем $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{Zn}(\text{Cd}, \text{Hg})\text{Se} - \text{GeSe}_2$.

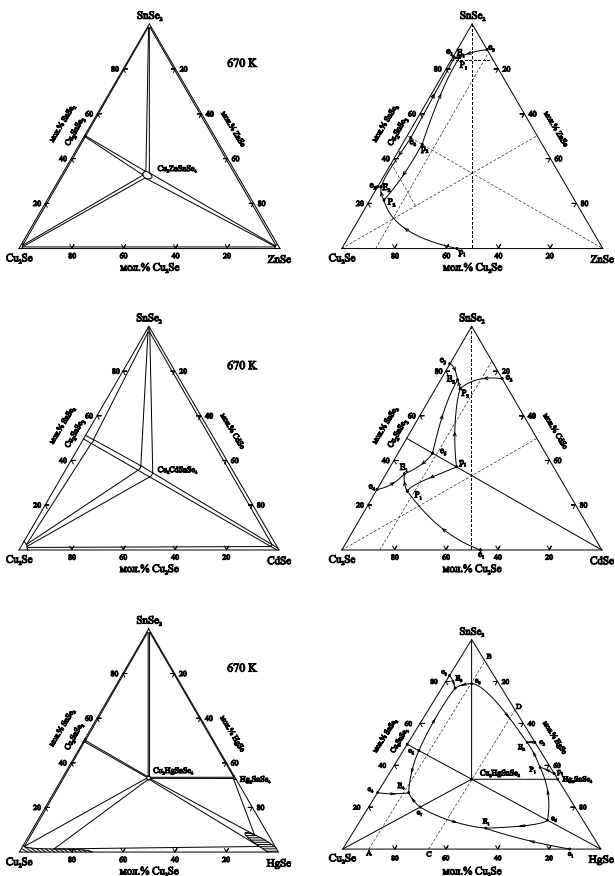


Рис. 4.4. Ізотермічні перерізи та проекції поверхонь ліквідусу квазіпотрійних систем $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{Zn}(\text{Cd}, \text{Hg})\text{Se} - \text{SnSe}_2$.

Таблиця 4.1.

Системи $\text{Cu}_2\text{X} - \text{B}^{\text{II}}\text{X} - \text{D}^{\text{IV}}\text{X}_2$
 ($\text{B}^{\text{II}} - \text{Zn, Cd, Hg}$; $\text{D}^{\text{IV}} - \text{Si, Ge, Sn}$; $\text{X} - \text{S, Se, Te}$)

№	Система	Тетрарні фази	ПГ	$T_{\text{пл}}, \text{K}$
1.	$\text{Cu}_2\text{S} - \text{ZnS} - \text{SiS}_2$	$\text{Cu}_2\text{ZnSiS}_4$	$Pmn2_1$	–
2.	$\text{Cu}_2\text{Se} - \text{ZnSe} - \text{SiSe}_2$	$\text{Cu}_2\text{ZnSiSe}_4$	$Pmn2_1$	–
3.	$\text{Cu}_2\text{Te} - \text{ZnTe} - \text{“SiTe}_2\text{”}$	$\text{Cu}_2\text{ZnSiTe}_4$	$\bar{I}42m$	–
4.	$\text{Cu}_2\text{S} - \text{ZnS} - \text{GeS}_2$	$\text{Cu}_2\text{ZnGeS}_4$	$\bar{I}42m$	–
5.	$\text{Cu}_2\text{Se} - \text{ZnSe} - \text{GeSe}_2$	$\text{Cu}_2\text{ZnGeSe}_4$	$\bar{I}42m$	1163* (ф.п. 1066 – 1077)
6.	$\text{Cu}_2\text{Te} - \text{ZnTe} - \text{“GeTe}_2\text{”}$	$\text{Cu}_2\text{ZnGeTe}_4$	$\bar{I}42m$	–
7.	$\text{Cu}_2\text{S} - \text{ZnS} - \text{SnS}_2$	$\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$	$\bar{I}42m$	1253 *
		$\text{Cu}_2\text{ZnSn}_3\text{S}_8$	$I4_1/a$	970 ***
8.	$\text{Cu}_2\text{Se} - \text{ZnSe} - \text{SnSe}_2$	$\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$	$\bar{I}42m$	1063 * (ф.п. 890)
9.	$\text{Cu}_2\text{Te} - \text{ZnTe} - \text{“SnTe}_2\text{”}$	$\text{Cu}_2\text{ZnSnTe}_4$	$\bar{I}42m$	–
10.	$\text{Cu}_2\text{S} - \text{CdS} - \text{SiS}_2$	$\text{Cu}_2\text{CdSiS}_4$	$Pmn2_1$	1251* (ф.п. 1210)
11.	$\text{Cu}_2\text{Se} - \text{CdSe} - \text{SiSe}_2$	$\text{Cu}_2\text{CdSiSe}_4$	$Pmn2_1$	1185* (ф.п. 1063)
12.	$\text{Cu}_2\text{Te} - \text{CdTe} - \text{“SiTe}_2\text{”}$	$\text{Cu}_2\text{CdSiTe}_4$	$\bar{I}42m$	930 *
13.	$\text{Cu}_2\text{S} - \text{CdS} - \text{GeS}_2$	$\text{Cu}_2\text{CdGeS}_4$	$Pmn2_1$	1282 *
		$\text{Cu}_2\text{Cd}_3\text{GeS}_6$	–	(ф.п. 1134 – 1329) *
14.	$\text{Cu}_2\text{Se} - \text{CdSe} - \text{GeSe}_2$	$\text{Cu}_2\text{CdGeSe}_4$	$\bar{I}42m$	1103 *
		$\text{Cu}_2\text{Cd}_3\text{GeSe}_6$	–	(1009 – 1173) *
15.	$\text{Cu}_2\text{Te} - \text{CdTe} - \text{“GeTe}_2\text{”}$	$\text{Cu}_2\text{CdGeTe}_4$	$\bar{I}42m$	810 *
16.	$\text{Cu}_2\text{S} - \text{CdS} - \text{SnS}_2$	$\text{Cu}_2\text{CdSnS}_4$	$\bar{I}42m$	1178 *
		$\text{Cu}_2\text{CdSn}_3\text{S}_8$	$I4_1/a$	1091* (ф.п. 950)

№	Система	Тетрарні фази	ПГ	$T_{пл}$, К
17.	Cu ₂ Se – CdSe – SnSe ₂	Cu ₂ CdSnSe ₄	$\bar{I}42m$	1063 *
18.	Cu ₂ Te – CdTe – “SnTe ₂ ”	Cu ₂ CdSnTe ₄	$\bar{I}42m$	743 *
19.	Cu ₂ S – HgS – SiS ₂	Cu ₆ Hg _{0,97} SiS _{5,97}	$P2_13$	–
		Cu ₂ HgSiS ₄	$Pmn2_1$	1245** (ф.п. 1157)
20.	Cu ₂ Se – HgSe – SiSe ₂	Cu ₂ HgSiSe ₄	$Pmn2_1$	1201** (ф.п. 958)
21.	Cu ₂ Te – HgTe – “SiTe ₂ ”	Cu ₂ HgSiTe ₄	$\bar{I}42m$	898 **
22.	Cu ₂ S – HgS – GeS ₂	Cu ₂ HgGeS ₄		1209 ** (ф.п. 950)
		Cu ₂ Hg ₃ GeS ₆	–	(979 – 1099) *
		Cu ₆ Hg _{0,92} GeS _{5,92}	$P2_13$	–
23.	Cu ₂ Se – HgSe – GeSe ₂	Cu ₂ HgGeSe ₄	$\bar{I}42m$	1037 ** (893 – 918)
		Cu ₂ Hg ₃ GeSe ₆	–	***
24.	Cu ₂ Te – HgTe – “GeTe ₂ ”	Cu ₂ HgGeTe ₄	$\bar{I}42m$	805 **
25.	Cu ₂ S – HgS – SnS ₂	Cu ₂ HgSnS ₄	$\bar{I}42m$	1122 **
26.	Cu ₂ Se – HgSe – SnSe ₂	Cu ₂ HgSnSe ₄	$\bar{I}42m$	981 **
27.	Cu ₂ Te – HgTe – “SnTe ₂ ”	Cu ₂ HgSnTe ₄	$\bar{I}42m$	734 *

- * – інконгруентний тип плавлення;
 ** – конгруентний тип плавлення;
 *** – твердофазний тип утворення.

Таблица 4.2.

Системи Cu₂X – B^{II}X – D^{IV}X₂
 (B^{II} – Zn, Cd, Hg; D^{IV} – Si, Ge, Sn; X – S, Se, Te)

№	Система	*	**	***	Лі-ра
1.	Cu ₂ S – ZnS – SiS ₂	–	–	–	[2]

№	Система	*	**	***	Лі-ра
2.	Cu ₂ Se – ZnSe – SiSe ₂	–	–	–	[2]
3.	Cu ₂ Te – ZnTe – “SiTe ₂ ”	–	–	–	[3]
4.	Cu ₂ S – ZnS – GeS ₂	–	–	–	[4]
5.	Cu ₂ Se – ZnSe – GeSe ₂	+	670 K	+	[5]
6.	Cu ₂ Te – ZnTe – “GeTe ₂ ”	–	–	–	[3]
7.	Cu ₂ S – ZnS – SnS ₂	+	670 K	+	[6]
8.	Cu ₂ Se – ZnSe – SnSe ₂	+	670 K	+	[7]
9.	Cu ₂ Te – ZnTe – “SnTe ₂ ”	–	–	–	[3]
10.	Cu ₂ S – CdS – SiS ₂	+	–	–	[8]
11.	Cu ₂ Se – CdSe – SiSe ₂	+	–	–	[8]
12.	Cu ₂ Te – CdTe – “SiTe ₂ ”	+	–	–	[3]
13.	Cu ₂ S – CdS – GeS ₂	+	–	–	[9]
14.	Cu ₂ Se – CdSe – GeSe ₂	+	670 K	+	[10]
15.	Cu ₂ Te – CdTe – “GeTe ₂ ”		–	–	[11]
16.	Cu ₂ S – CdS – SnS ₂	+	770 K	+	[12]
17.	Cu ₂ Se – CdSe – SnSe ₂	+	670 K	+	[13]
18.	Cu ₂ Te – CdTe – “SnTe ₂ ”	+	–	–	[14]
19.	Cu ₂ S – HgS – SiS ₂		–	–	[15]
20.	Cu ₂ Se – HgSe – SiSe ₂	+	–	–	[8]
21.	Cu ₂ Te – HgTe – “SiTe ₂ ”	+	–	–	[16]
22.	Cu ₂ S – HgS – GeS ₂	+	670 K	–	[17]
23.	Cu ₂ Se – HgSe – GeSe ₂	+	670 K	+	[8]
24.	Cu ₂ Te – HgTe – “GeTe ₂ ”	+	–	–	[16]
25.	Cu ₂ S – HgS – SnS ₂	+	670 K	+	[18]
26.	Cu ₂ Se – HgSe – SnSe ₂	+	670 K	+	[19]
27.	Cu ₂ Te – HgTe – “SnTe ₂ ”	+	–	–	[19]

* – квазібінарний розріз Cu₂C^{IV}X₃ – B^{II}X;

** – ізотермічний переріз;

*** – проекція поверхні ліквідусу.

Халькогеніди ртуті володіють значно нижчими температурами плавлення, тому найбільші поля первинної кристалізації мають тетрарні сполуки, що узгоджується з термодинамічними характеристиками як бінарних так і тетрарних сполук. Зниження температури плавлення, або

розкладу, тетрарних сполук $\text{Cu}_2\text{B}^{\text{II}}\text{D}^{\text{IV}}\text{X}_4$ при заміні $\text{Zn} \rightarrow \text{Cd} \rightarrow \text{Hg}$, $\text{S} \rightarrow \text{Se} \rightarrow \text{Te}$ узгоджується із зміною характеру хімічного зв'язку.

В сульфур- та деяких селенвмісних системах, крім вище названих тетрарних сполук, утворюються сполуки складів: $\text{Cu}_2\text{ZnSn}_3\text{S}_8$, $\text{Cu}_2\text{CdSn}_3\text{S}_8$, $\text{Cu}_2\text{Cd}_3\text{GeS}_6$, $\text{Cu}_2\text{Cd}_3\text{GeSe}_6$, $\text{Cu}_2\text{Hg}_3\text{GeS}_6$, $\text{Cu}_2\text{Hg}_3\text{GeSe}_6$, $\text{Cu}_6\text{Hg}_{0.973}\text{SiS}_{5.973}$ та $\text{Cu}_6\text{Hg}_{0.92}\text{GeS}_{5.92}$.

Тверді розчини, виявлені в досліджених нами системах, локалізуються біля бінарних (Cu_2X , $\text{B}^{\text{II}}\text{X}$) і тетрарних $\text{Cu}_2\text{B}^{\text{II}}\text{D}^{\text{IV}}\text{X}_4$ сполук. При заміні $\text{S} \rightarrow \text{Se}$ відбувається збільшення їх областей.

В германійвмісних системах встановлені області склоутворення і показана залежність властивостей стекол від послідовності формування структурних одиниць.

В досліджених нами квазіпотрійних системах $\text{Cu}_2\text{S} - \text{HgS} - \text{GeS}_2$, $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{HgSe} - \text{GeSe}_2$, $\text{Cu}_2\text{S} - \text{HgS} - \text{SnS}_2$ та $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{HgSe} - \text{SnSe}_2$ X-променевим методом порошку, було вивчено кристалічну структуру тетрарних сполук $\text{Cu}_2\text{HgGe}(\text{Sn})\text{S}(\text{Se})_4$. Вказані тетрарні сполуки кристалізуються в структурному типі станіну ($\text{Cu}_2\text{FeSnS}_4$, ПГ $I\bar{4}2m$) з періодами ідентичності, які наведені в табл. 4.3.

В структурі цих тетрарних сполук атоми халькогену формують трьохшарову найщільнішу упаковку, половина тетраедричних пустот якої заповнена атомами Cu , Hg , Ge або Sn . Сполучення тетраедрів відбувається вершинами (по три тетраедри з кожною вершиною). Укладка центрованих катіонами тетраедрів в кристалічній структурі тетрарних сполук $\text{Cu}_2\text{HgGe}(\text{Sn})\text{S}(\text{Se})_4$ наведена на рис. 4.5.

Кристаліграфічні параметри отримані нами для тетрарних сполук $\text{Cu}_2\text{HgGe}(\text{Sn})\text{S}(\text{Se})_4$ досить добре корелюють із параметрами тетрарних сполук $\text{Cu}_2\text{B}^{\text{II}}\text{D}^{\text{IV}}\text{X}_4$, які кристалізуються в структурному типі станіну (рис. 5.6).

Слід зазначити, що сполука $\text{Cu}_2\text{HgGeS}_4$ в інтервалі температур 923 – 950 К зазнає поліморфного перетворення. Х-променевим методом порошку нами було вивчено кристалічну структуру ВТР-модифікації $\text{Cu}_2\text{HgGeS}_4$. Встановлено, що $\text{Cu}_2\text{HgGeS}_4$ (ВТР-модифікація) кристалізується в структурному типі $\text{Cu}_2\text{CdGeS}_4$ (ПГ $Pmn2_1$) з параметрами комірки: $a = 0,76822$ нм, $c = 0,65561$ нм та $b = 0,63144$ нм.

Таблиця 4.3

Кристалграфічні параметри тетрарних сполук
 $\text{Cu}_2\text{HgGe}(\text{Sn})\text{S}(\text{Se})_4$

Сполука	$\text{Cu}_2\text{HgGeS}_4$	$\text{Cu}_2\text{HgGeSe}_4$	$\text{Cu}_2\text{HgSnS}_4$	$\text{Cu}_2\text{HgSnSe}_4$
a , (нм)	0,54797	0,57456	0,55775	0,58288
c , (нм)	1,05319	1,10834	1,08868	1,14179
V , (нм ³)	0,31624	0,36589	0,3386	0,3886

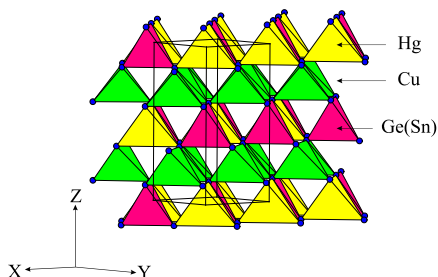


Рис. 4.5. Укладка центрованих катіонами тетраедрів в кристалічній структурі сполук $\text{Cu}_2\text{HgGe}(\text{Sn})\text{S}(\text{Se})_4$.

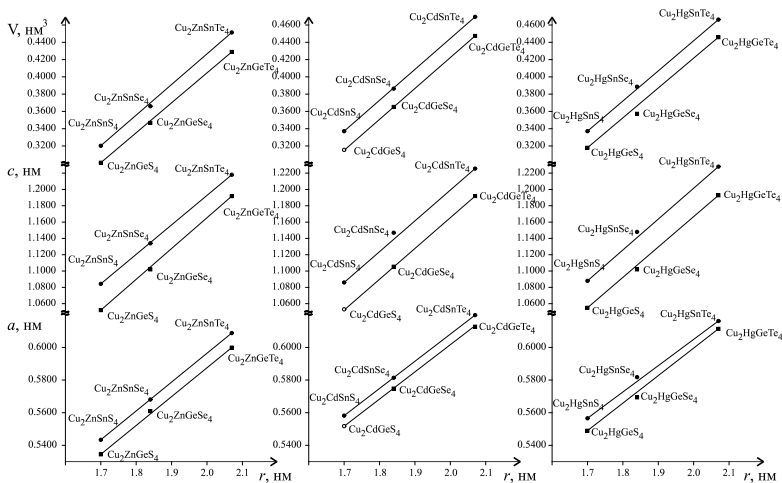
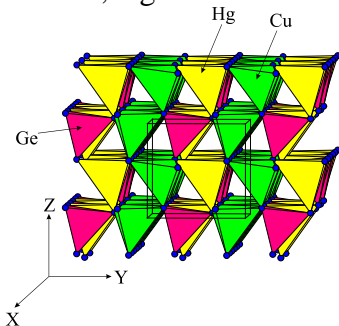


Рис. 4.6. Зміна розмірів елементарної комірки тетраарних фаз $\text{Cu}_2\text{B}^{\text{II}}\text{D}^{\text{IV}}\text{X}_4$ при зміні природи аніона (r – радіуси аніонів (S, Se та Te)).

Кристалічна структура ВТР-модифікації $\text{Cu}_2\text{HgGeS}_4$ є похідною від структури вюрциту. Атоми халькогену утворюють в ній двохшарову найщільнішу упаковку, половина тетраедричних пустот якої заповнена катіонами. На рис. 4.7 зображено укладку тетраедрів центрованих атомами Cu, Hg та Ge.



Ри. 4.7. Укладка центрованих катіонами тетраедрів в кристалічній структурі ВТР-модифікації $\text{Cu}_2\text{HgGeS}_4$.

Як видно із рисунка, в одному шарі йде чергування колон тетраедрів $[\text{CuS}_4]$ та $[\text{Hg}(\text{Ge})\text{S}_4]$. В напрямку Z спостерігаємо зигзагоподібну укладку однакових колон тетраедрів.

В структурі сполуки $\text{Cu}_6\text{Hg}_{0.92}\text{GeS}_{5.92}$ кількість катіонів є більша за кількість аніонів. Це призводить до утворення координаційних многогранників з координаційними числами, меншими від чотирьох.

Для кожного з атомів купруму реалізуються координаційні оточення з трьох атомів сульфуру. Для атомів ртуті, число атомів сульфуру, яке їх оточують рівне двом (рис. 4.8). Всі інші атоми мають координаційне оточення рівне 4 (рис. 4.9).

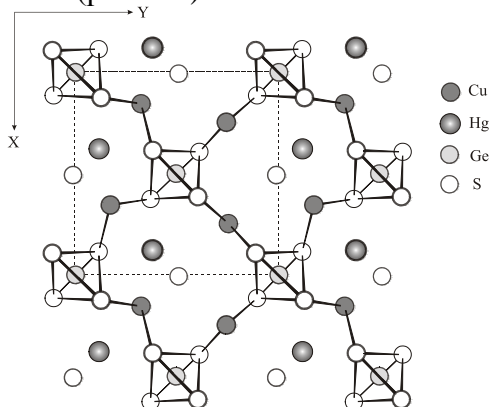


Рис. 4.8. Шари тетраедрів $[\text{Ge}(\text{S}_4)_3\text{S}_2]$ зв'язаних атомами $\text{Cu}1$ та $\text{Cu}2$ в структурі $\text{Cu}_6\text{Hg}_{0.92}\text{GeS}_{5.92}$.

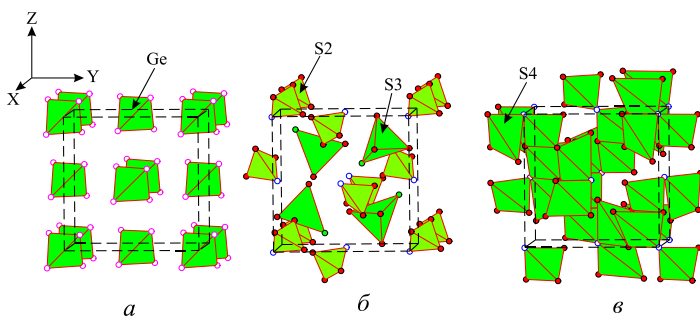


Рис. 4.9. Укладка тетраедів центрованих атомами Ge (а), S2 і S3 (б), S4 (в) в структурі сполуки $\text{Cu}_6\text{Hg}_{0.92}\text{GeS}_{5.92}$.

4.2. Порівняння кристалічної структури сполук $V^{II}X$, $Cu_2D^{IV}X_3$ та $Cu_2V^{II}D^{IV}X_4$

Аналізуючи літературні джерела (розділ 1) можна зробити висновок про те, що для сполук складу $Cu_2D^{IV}X_3$ існує велика різноманітність структурних типів у яких вони кристалізуються. Виходячи з перших літературних джерел, більшості тернарних сполук була приписана структура сфалериту. Структури цих сполук в основному були вивчені фотометодами.

Із вдосконаленням методів збору X-променевих дифракційних даних було встановлено, що ряд цих сполук кристалізуються в інших структурних типах, які є похідними від структури сфалериту. Детально аналізуючи літературні дані та виходячи із власних досліджень, нами встановлено що сполуки $Cu_2D^{IV}X_3$ кристалізуються в чотирьох структурних типах (табл. 4.4.).

Таблиця 4.4.

Кристалографічні характеристики сполук $Cu_2D^{IV}X_3$

Сполука	СТ	ПГ	Параметри ґратки, нм			Лі-ра
			<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	
$Cu_2SiS_3^{**}$	Cu_2GeS_3	<i>Cc</i>	0,6332	1,123	0,6273	[20]
			$\beta = 107,49^\circ$			
$Cu_2SiS_3^*$	Cu_2SiS_3	<i>Cmc2₁</i>	1,0981	0,6416	0,6046	[21]
			$\beta = 90,90^\circ$			
$Cu_2SiSe_3^*$	Cu_2GeS_3	<i>Cc</i>	1,210	0,562	0,861	[20]
			$\beta = 99^\circ$			
Cu_2SiTe_3	ZnS	<i>F43m</i>	0,593	–	–	[22]
	Cu_2GeS_3	<i>Cc</i>	1,286	0,607	0,905	[23]
			$\beta = 99^\circ$			
Cu_2GeS_3	Cu_2GeS_3	<i>Cc</i>	0,6449	1,3119	0,6428	[24]
			$\beta = 108,36^\circ$			
Cu_2GeSe_3	Cu_2GeSe_3	<i>Im2</i>	1,1860	0,3960	0,5485	[25]
Cu_2GeTe_3	ZnS	<i>F43m</i>	0,595	–	–	[5]
Cu_2SnS_3	ZnS	<i>F43m</i>	0,5430	–	–	[5]

Сполука	СТ	ПГ	Параметри ґратки, нм			Лі-ра
			<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	
Cu_2SnSe_3	Cu_2GeS_3	<i>Cc</i>	0,6594	1,2159	0,6608	[26]
Cu_2SnTe_3	ZnS	$F\bar{4}3m$	0,5692	–	–	[5]

** – ВТР-модифікація; * – НТР-модифікація.

На рис. 4.10 зображено проєкції елементарних комірок структур ZnS (сфалериту), Cu_2GeS_3 , Cu_2GeSe_3 та $\text{Cu}_2\text{FeSnS}_4$ (станіну). Як видно з цього рисунка (б - з) в наведених структурах можна виділити фрагмент структури сфалериту.

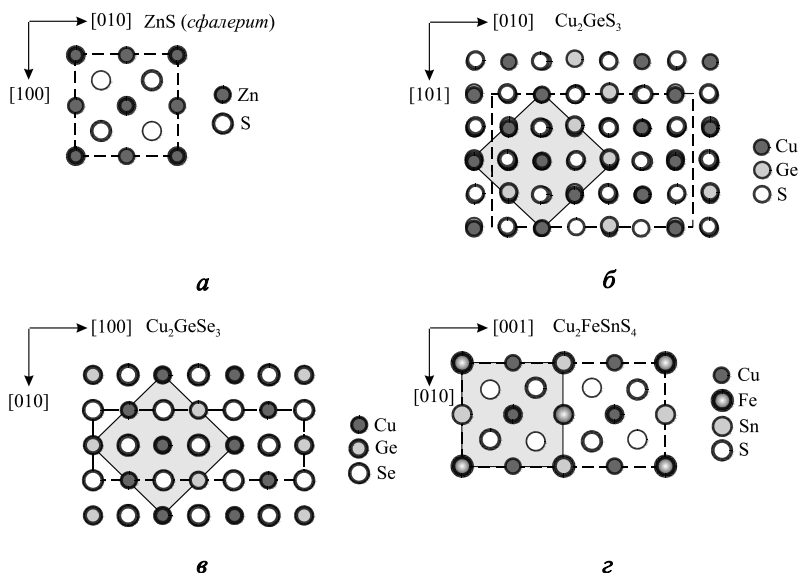


Рис. 4.10. Проєкції елементарних ґраток структур ZnS (Cu_2SiTe_3 , Cu_2GeTe_3 , Cu_2SnS_3 , Cu_2SnTe_3) (а), Cu_2GeS_3 (б), Cu_2GeSe_3 (в) та $\text{Cu}_2\text{FeSnS}_4$ (г).

Кристалічна структура сполук HgX (X – S, Se, Te) та CdTe також може бути описана структурним типом сфалериту.

Тому, враховуючи вище сказане, структура сполук $\text{Cu}_2\text{B}^{\text{II}}\text{D}^{\text{IV}}\text{X}_4$, які утворюються на перерізах $\text{Cu}_2\text{D}^{\text{IV}}\text{X}_3 - \text{B}^{\text{II}}\text{X}$ при співвідношенні компонентів 1:1 в більшості випадків належить до структурного типу станіну ($\text{Cu}_2\text{FeSnS}_4$, ПГ $I\bar{4}2m$), який є надструктурою до структури сфалериту (рис. 4.10 (з)).

В той же час тетраїдри сполуки $\text{Cu}_2\text{ZnSiS}_4$, $\text{Cu}_2\text{ZnSiSe}_4$, $\text{Cu}_2\text{CdSiS}_4$, $\text{Cu}_2\text{CdSiSe}_4$, $\text{Cu}_2\text{HgSiS}_4$ та $\text{Cu}_2\text{HgSiSe}_4$ кристалізуються в структурному типі $\text{Cu}_2\text{CdGeS}_4$ (ПГ $Pmn2_1$), який є похідним від структури вюрциту.

Цю особливість можна пояснити, виходячи із наступного.

Кристалічна структура сульфїду кадмію відповідає структурі вюрциту (рис. 4.11 (а)). Структура НТР-модифікації сполуки Cu_2SiS_3 є похідною від структури вюрциту. На рис. 4.11 (б) виділено фрагмент цієї структури. Тому кристалічна структура ВТР-модифікації сполуки $\text{Cu}_2\text{CdSiS}_4$ є похідною від структури вюрциту.

У випадку сполук $\text{Cu}_2\text{ZnSiS}_4$ та $\text{Cu}_2\text{HgSiS}_4$, які кристалізуються в структурному типі $\text{Cu}_2\text{CdGeS}_4$ (рис. 4.11 (б)), при формуванні їх структури вирішальний вплив мають ВТР-модифікації сполук ZnS та HgS , які мають структуру вюрциту.

Сполука CdSe має структуру вюрциту, а кристалічна структура сполуки $\text{Cu}_2\text{CdSiSe}_4$ є похідною від структури вюрциту. Тому можна прогнозувати, що досі не досліджена структура ВТР-модифікації сполуки Cu_2SiSe_3 є похідною від структури вюрциту.

Селенїди цинку та ртуті кристалізуються в структурі сфалериту. Кристалічна структура сполук $\text{Cu}_2\text{ZnSiSe}_4$ та $\text{Cu}_2\text{HgSiSe}_4$ є похідною від структури вюрциту. Тому при формуванні кристалічної структури вказаних сполук переважний вплив має ВТР-модифікація Cu_2SiSe_3 .

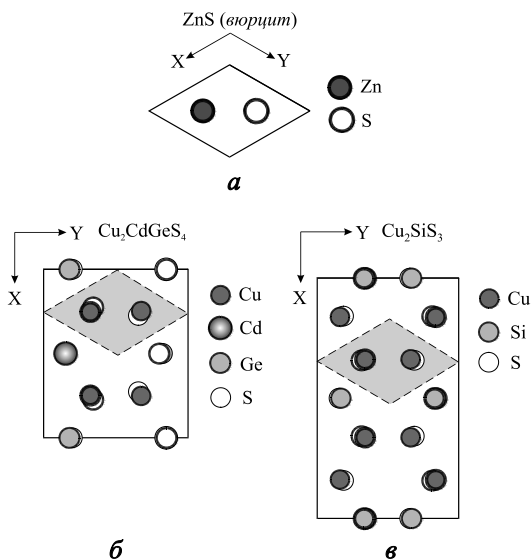


Рис. 4.11. Проекції елементарних ґраток сполук ZnS (вюрцит), Cu₂CdGeS₄ та Cu₂SiS₃.

Бібліоґрафія

1. Горюнова Н. А. Сложные алмазоподобные полупроводники / М.: Советское радио, 1968. 268.
2. Yao G. Q., Shen H. S., Honig E. D., Kershaw R., Dwight K., Wold A. Preparation and characterization of the quaternary chalcogenides Cu₂B(II)C(IV)X₄ (B(II) – Zn, Cd; C(IV) – Si, Sn; X – S, Se) / Solid State Ionics. 1987. 24. 249-252.
3. Haeuseler H., Ohrendorf F., Himmrich M. Quaternary tellurides Cu₂MM'Te₄ with tetrahedral structures / Z. Naturforsch. 1991. 46. 1049-1052.
4. Ottenburgs R., Goethals H. Synthesis and polymorphism of briartite / Bull. Soc. fr. Minéral. Cristallogr. 1972. 95. 458-463.
5. Палатник Л. С., Комник Ю. Ф., Белова Е. К., Антрощенко Л. В. Исследование тройных полупроводниковых соединений, содержащих медь и

- элементы IV и VI групп / Кристаллография. 1962. 6(6). 960-964.
6. Olekseyuk I. D., Dudchak I. V., Piskach L. V. Phase equilibria in the $\text{Cu}_2\text{S} - \text{ZnS} - \text{SnS}_2$ system / J. Alloys Compd. 2004. 368. 135-143.
 7. Dudchak I. V., Piskach L. V. Phase equilibria in the $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3 - \text{SnSe}_2 - \text{ZnSe}$ system / J. Alloys compd. 2003. 351. 145-150.
 8. Квазіпотрійні халькогенідні системи / Олексеюк І., Парасюк О., Піскач Л., Горгут Г., Змій О., Криховець О., Сиса Л., Кадикало Е., Строк Е., Марчук О., Галка В. / За ред. Олексеюка І. Т.1. / Луцьк: Вежа. 1999. 168.
 9. Davydyuk G. Ye., Parasyuk O. V., Romanyuk Ya. E., Semenyuk S. A., Zaremba V. I., Piskach L. V., Koziol J. J., Halka V. O. Single crystal growth and physical properties of the $\text{Cu}_2\text{CdGeS}_4$ compound / J. Alloys compd. 2002. 339. 40-45.
 10. Olekseyuk I. D., Piskach L. V., Parasyuk O. V., Mel'nyk O. M., Lyskovetz T. A. The $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{CdSe} - \text{GeSe}_2$ system / J. Alloys compd. 2000. 298. 203-212.
 11. Олексеюк І. Д., Піскач Л. В., Сыса Л. В. Система $\text{Cu}_2\text{GeTe}_3 - \text{CdTe}$ и структура соединения $\text{Cu}_2\text{CdGeTe}_4$ (X – S, Se, Te) / Журн. неорг. химии. 1996. 41(9). 1420-1422.
 12. Chykhrij S. I., Sysa L. V., Parasyuk O. V., Piskach L. V. Crystal structure of the $\text{Cu}_2\text{CdSn}_3\text{S}_8$ / J. Alloys compd. 2000. 307. 124-126.
 13. Olekseyuk I. D., Gulay L. D., Dydchak I. V., Piskach L. V., Parasyuk O. V., Marchuk O. V. Single crystal preparation and crystal structure of the $\text{Cu}_2\text{Zn}(\text{Cd}, \text{Hg})\text{SnSe}_4$ compounds / J. Alloys compd. 2002. 340. 141-145.
 14. Hahn H., Schulzen H. Uber quaternare chalkogenide des germaniums und zinks / Naturwiss. 1965. 52(14). 426.

15. Schäfer W., Nitsche R. Tetrahedral quaternary chalcogenides of the type $\text{Cu}_2 - \text{II} - \text{IV} - \text{S}_2(\text{Se})_4$ / *Mat. Res. Bull.* 1974. 9(5). 645-654.
16. Parasyuk O. V. Phase relation in the $\text{Cu}_2\text{Si}(\text{Ge},\text{Sn})\text{Te}_3 - \text{HgTe}$ systems / *Polish J. Chem.* 1998. 72(11). 2440-2449.
17. Marchuk O. V., Gulay L. D., Parasyuk O. V. The $\text{Cu}_2\text{S} - \text{HgS} - \text{GeS}_2$ system at 670 K and the crystal structure of the $\text{Cu}_6\text{Hg}_{0.92}\text{GeS}_{5.92}$ compound / *J. Alloys compd.* 2002. 333. 143-146.
18. Олексеюк І., Марчук О., Дудчак І., Парасюк О., Піскач Л. Фазові рівноваги в системах $\text{Cu}_2\text{SnS}_3 - \text{Zn}(\text{Cd}, \text{Hg})\text{S}$ / *Вісн. Львівського ун-ту. Сер. хім.* 2000. 39. 48-52.
19. Parasyuk O. V., Olekseyuk I. D., Marchuk O. V. The $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{HgSe} - \text{SnSe}_2$ system / *J. Alloys compd.* 1999. 287. 197-205.
20. Chen Xue-an, Wada H., Sato A., Nozaki H. Synthesis, structure, and electronic properties of Cu_2SiQ_3 ($Q - \text{S}, \text{Se}$) / *J. Alloys compd.* 1999. 290. 91-96.
21. Parthé E., Garin J. Zinkblende- und Wurzit über strukturen bei ternären Chalkogeniden der Zusammensetzung 1_246_3 / *Monatsh. Chem.* 1971. 102(5). 1197-1208.
22. Rivet J., Flahaut J., Laruelle P. Sur un groupe de composés ternaires à structure tétraédrique / *C.r. Acad. Sci.* 1963. 257(1). 161-164.
23. Hahn H., Klingens W., Ness P., Schulze H. Ternäre Chalkogenide mit Silicium, Germanium und Zink / *Naturwis.* 1966. 53(1). 18.
24. Mora A., Sagredo V. Synthesis and single-crystal structural study of Cu_2GeS_3 / *Mat. Res. Bull.* 1997. 32(10). 1371-1376.
25. Зотова Т. В., Карагодин Ю. А. Исследование характера фазового равновесия в системах $\text{Cu} - \text{Ge}(\text{Sn}) - \text{Se}$ по

- разрезам $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{Ge}(\text{Sn})\text{Se}_2$ / Сб. науч. тр. по пробл. микроэлектрон / М.: МИЭТ. 1975. 21. 57-61.
26. Marcano G., Chalbaud L., Rincón C., Sánchez Pérez G. Crystal growth and structure of the semiconductor Cu_2SnSe_3 / Materials Letters. 2002. 53. 151-154.

ДОДАТОК А

Діаграми стану систем $\text{Cu}_2\text{D}^{\text{IV}}\text{X}_3 - \text{B}^{\text{II}}\text{X}$
 ($\text{D}^{\text{IV}} - \text{Si, Ge, Sn}$; $\text{B}^{\text{II}} - \text{Zn, Cd, Hg}$; $\text{X} - \text{S, Se, Te}$)

не побудована

Діаграма стану системи
 $\text{Cu}_2\text{GeSe}_3 - \text{ZnS}$

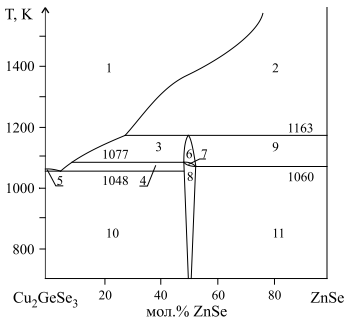


Рис. А1. Діаграма стану системи $\text{Cu}_2\text{GeSe}_3 - \text{ZnSe}$:

- 1 – L, 2 – L + ZnSe, 3 – L + β' ,
- 4 – L + β , 5 – L + Cu_2GeSe_3 , 6 – β' ,
- 7 – $\beta + \beta'$, 8 – β , 9 – $\beta' + \text{ZnSe}$,
- 10 – $\text{Cu}_2\text{GeSe}_3 + \beta$,
- 11 – $\beta + \text{ZnSe}$.

не побудована

Діаграма стану системи
 $\text{Cu}_2\text{GeTe}_3 - \text{ZnTe}$

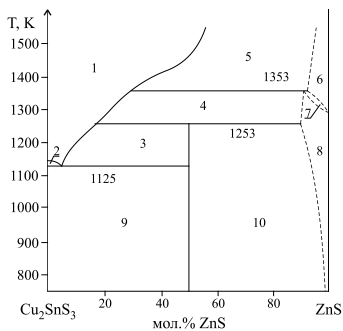


Рис. А2. Діаграма стану системи $\text{Cu}_2\text{SnS}_3 - \text{ZnS}$:
 1 – L, 2 – L + Cu_2SnS_3 , 3 – L + $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$, 4 – L + β' , 5 – L + β , 6 – β , 7 – $\beta + \beta'$, 8 – β' , 9 – $\text{Cu}_2\text{SnS}_3 + \text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$, 10 – $\beta' + \text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$.

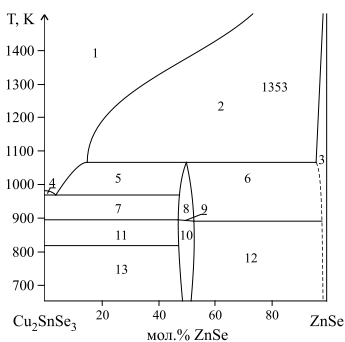


Рис. А3. Діаграма стану системи $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3 - \text{ZnSe}$:
 1 – L, 2 – L + β , 3 – β , 4 – L + Cu_2SnSe_3 , 5 – L + δ , 6 – $\beta + \delta$, 7 – $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3 + \delta$, 8 – δ , 9 – $\delta + \delta'$, 10 – δ' , 11 – $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3 + \delta'$, 12 – $\beta + \delta'$, 13 – $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3' + \delta$.

не побудована

Діаграма стану системи $\text{Cu}_2\text{SnTe}_3 - \text{ZnTe}$

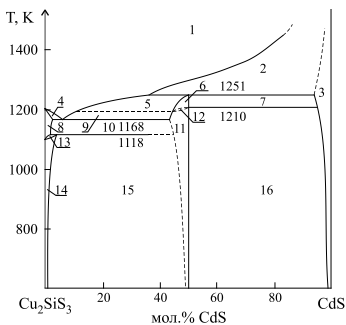


Рис. А4. Діаграма стану системи $\text{Cu}_2\text{SiS}_3 - \text{CdS}$:

1 – L, 2 – L + γ , 3 – γ , 4 – L + α ,
 5 – L + β , 6 – β , 7 – β + γ , 8 –
 α , 9 – L + β' , 10 – α + β' , 11 –
 β' , 12 – β + β' , 13 – α + α' , 14 –
 β' , 15 – α' + β' , 16 – β' + γ .

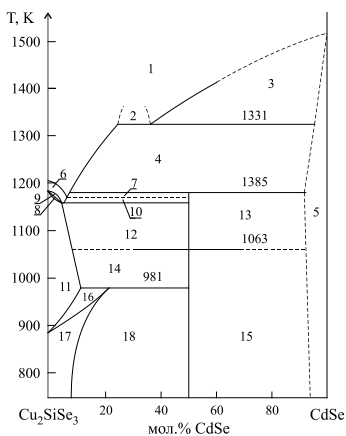


Рис. А5. Діаграма стану системи $\text{Cu}_2\text{SiSe}_3 - \text{CdSe}$:

1 – L, 2 – $L_1 + L_2$, 3, 4 – $L_2 + \gamma$, 5 –
 γ , 6 – L + Cu_8SiSe_6 , 7 – L + β -
 $\text{Cu}_2\text{CdSiSe}_4$, 8 – L + Cu_8SiSe_6 +
 α , 9 – Cu_8SiSe_6 + α , 10 – L + β -
 $\text{Cu}_2\text{CdSiSe}_4$ + Cu_8SiSe_6 , 11 – α ,
 12 – α + β - $\text{Cu}_2\text{CdSiSe}_4$, 13 – β -
 $\text{Cu}_2\text{CdSiSe}_4$ + γ , 14 – α +
 β' - $\text{Cu}_2\text{CdSiSe}_4$, 15 – β' -
 $\text{Cu}_2\text{CdSiSe}_4$ + γ , 16 – α + α' , 17 –
 α' , 18 – α' + β' - $\text{Cu}_2\text{CdSiSe}_4$.

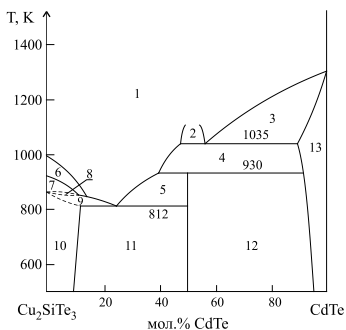


Рис. А6. Діаграма стану системи $\text{Cu}_2\text{SiTe}_3 - \text{CdTe}$:

1 – L, 2 – $L_1 + L_2$, 3 – $L_2 + \beta$, 4 –
 L + β , 5 – L + $\text{Cu}_2\text{CdSiTe}_4$, 6 –
 L + Si_2Te_3 , 7 – L + Si_2Te_3 +
 Cu_2Te , 8 – L + Cu_2Te + α , 9 –
 L + α , 10 – α , 11 – α +
 $\text{Cu}_2\text{CdSiTe}_4$, 12 – $\text{Cu}_2\text{CdSiTe}_4$
 + β , 13 – β .

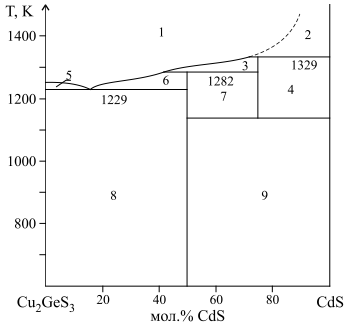


Рис. А7. Діаграма стану системи $\text{Cu}_2\text{GeS}_3 - \text{CdS}$:
 1 – L, 2 – L + CdS, 3 – L + $\text{Cu}_2\text{Cd}_3\text{GeS}_6$, 4 – CdS + $\text{Cu}_2\text{Cd}_3\text{GeS}_6$, 5 – L + Cu_2GeS_3 ,
 6 – L + $\text{Cu}_2\text{Cd}_3\text{GeS}_6$,
 7 – $\text{Cu}_2\text{CdGeS}_4 + \text{Cu}_2\text{Cd}_3\text{GeS}_6$,
 8 – $\text{Cu}_2\text{GeS}_3 + \text{Cu}_2\text{CdGeS}_4$,
 9 – $\text{Cu}_2\text{CdGeS}_4 + \text{CdS}$.

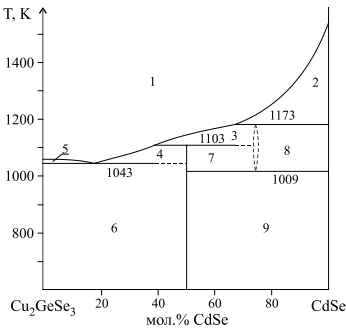


Рис. А8. Діаграма стану системи $\text{Cu}_2\text{GeSe}_3 - \text{CdSe}$:
 1 – L, 2 – L + CdSe, 3 – L + $\text{Cu}_2\text{Cd}_3\text{GeSe}_6$, 4 – L + $\text{Cu}_2\text{CdGeSe}_4$, 5 – L + Cu_2GeSe_3 , 6 – $\text{Cu}_2\text{CdGeSe}_4 + \text{Cu}_2\text{GeSe}_3$, 7 – $\text{Cu}_2\text{CdGeSe}_4 + \text{Cu}_2\text{Cd}_3\text{GeSe}_6$, 8 – $\text{Cu}_2\text{Cd}_3\text{GeSe}_6 + \text{CdSe}$, 9 – $\text{Cu}_2\text{CdGeSe}_4 + \text{CdSe}$.

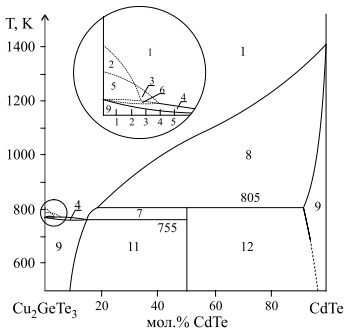


Рис. А9. Діаграма стану системи $\text{Cu}_2\text{GeTe}_3 - \text{CdTe}$:
 1 – L, 2 – L + Cu_2Te , 3 – L + GeTe, 4 – L + α , 5 – L + $\text{Cu}_2\text{Te} + \text{GeTe}$, 6 – L + $\alpha + \text{GeTe}$, 7 – L + $\text{Cu}_2\text{CdGeTe}_4$, 8 – L + β , 9 – α , 10 – β , 11 – $\alpha + \text{Cu}_2\text{CdGeTe}_4$, 12 – $\text{Cu}_2\text{CdGeTe}_4 + \beta$.

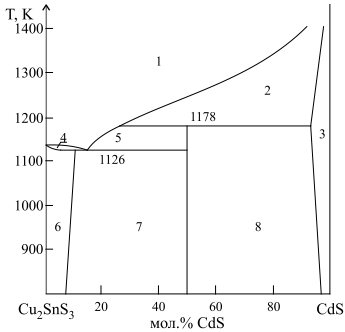


Рис. А10. Діаграма стану системи $\text{Cu}_2\text{SnS}_3 - \text{CdS}$:
 1 – L, 2 – L + β , 3 – β , 4 – L + α , 5 – L + $\text{Cu}_2\text{CdSnS}_4$, 6 – α ,
 7 – α + $\text{Cu}_2\text{CdSnS}_4$,
 8 – $\text{Cu}_2\text{CdSnS}_4$ + β .

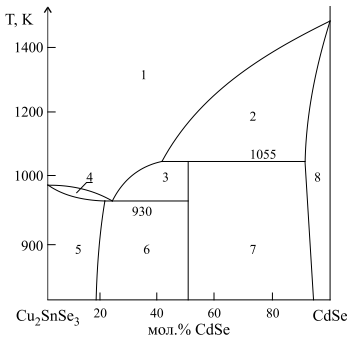


Рис. А11. Діаграма стану системи $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3 - \text{CdSe}$:
 1 – L, 2 – L + β , 3 – L + $\text{Cu}_2\text{CdSnSe}_4$,
 4 – L + α , 5 – α , 6 – α + $\text{Cu}_2\text{CdSnSe}_4$,
 7 – $\text{Cu}_2\text{CdSnSe}_4$ + β , 8 – β .

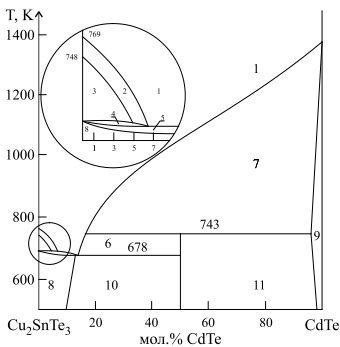


Рис. А12. Діаграма стану системи $\text{Cu}_2\text{SnTe}_3 - \text{CdTe}$:
 1 – L, 2 – L + SnTe, 3 – L + Cu_3Te_2 + SnTe, 4 – L + α + Cu_3Te_2 , 5 – L + α ,
 6 – L + $\text{Cu}_2\text{CdSnTe}_4$,
 7 – L + β , 8 – α ,
 9 – β , 10 – α + $\text{Cu}_2\text{CdSnTe}_4$,
 11 – $\text{Cu}_2\text{CdSnTe}_4$ + β .

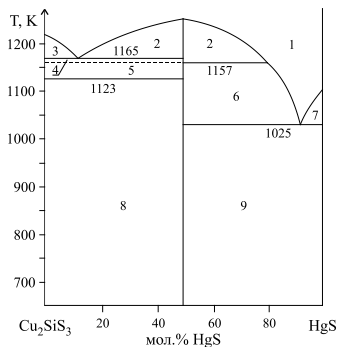


Рис. А13. Діаграма стану системи $\text{Cu}_2\text{SiS}_3 - \text{HgS}$:

1 – L, 2 – L + $\alpha\text{-Cu}_2\text{HgSiS}_4$, 3 – L + $\alpha\text{-Cu}_2\text{SiS}_3$, 4 – $\alpha\text{-Cu}_2\text{SiS}_3$ + $\alpha\text{-Cu}_2\text{HgSiS}_4$, 5 – $\alpha\text{-Cu}_2\text{SiS}_3$ + $\beta\text{-Cu}_2\text{HgSiS}_4$, 6 – L + $\beta\text{-Cu}_2\text{HgSiS}_4$, 7 – L + HgS, 8 – $\beta\text{-Cu}_2\text{SiS}_3$ + $\beta\text{-Cu}_2\text{HgSiS}_4$, 9 – $\beta\text{-Cu}_2\text{HgSiS}_4$ + HgS.

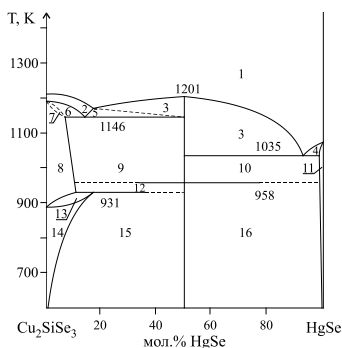


Рис. А14. Діаграма стану системи $\text{Cu}_2\text{SiSe}_3 - \text{HgSe}$:

1 – L, 2 – L + Cu_8SiSe_6 , 3 – L + β , 4 – L + γ , 5 – L + Cu_8SiSe_6 + β , 6 – L + α + Cu_8SiSe_6 , 7 – α + Cu_8SiSe_6 , 8 – α , 9 – β + α , 10 – β + γ , 11 – γ , 12 – β' + α , 13 – α + α' , 14 – α' , 15 – β' + α' , 16 – β' + γ .

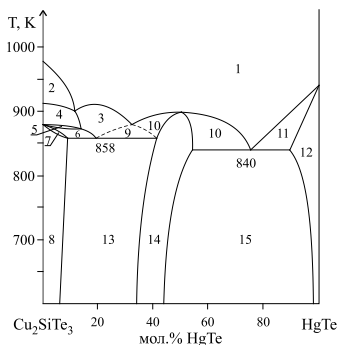


Рис. А15. Діаграма стану системи $\text{Cu}_2\text{SiTe}_3 - \text{HgTe}$:

1 – L, 2 – L + Si_2Te_3 , 3 – L + $\beta_1\text{-Cu}_{2-x}\text{Te}$, 4 – L + Si_2Te_3 + $\beta_1\text{-Cu}_{2-x}\text{Te}$, 5 – L + $\beta_1\text{-Cu}_{2-x}\text{Te}$, 6 – L + $\beta_1\text{-Cu}_{2-x}\text{Te}$ + α , 7 – $\beta_1\text{-Cu}_{2-x}\text{Te}$ + α , 8 – α , 9 – L + $\beta_1\text{-Cu}_{2-x}\text{Te}$ + γ , 10 – L + γ , 11 – L + β , 12 – β , 13 – α + β , 14 – γ , 15 – γ + β .

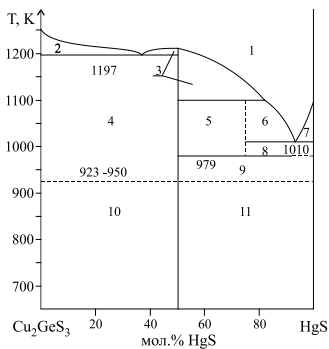


Рис. А16. Діаграма стану системи $\text{Cu}_2\text{GeS}_3 - \text{HgS}$:
 1 – L, 2 – L + Cu_2GeS_3 , 3 – L + β , 4 – $\text{Cu}_2\text{GeS}_3 + \beta$, 5 – $\beta + \text{Cu}_2\text{Hg}_3\text{GeS}_6$, 6 – L + $\text{Cu}_2\text{Hg}_3\text{GeS}_6$, 7 – L + HgS, 8 – $\text{Cu}_2\text{Hg}_3\text{GeS}_6 + \text{HgS}$, 9 – $\beta + \text{HgS}$, 10 – $\text{Cu}_2\text{GeS}_3 + \alpha$, 11 – $\alpha + \text{HgS}$.

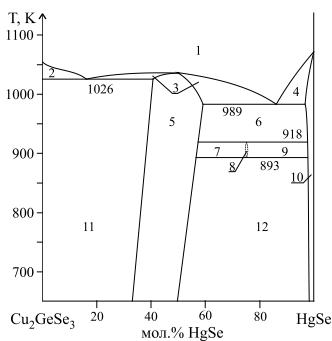


Рис. А17. Діаграма стану системи $\text{Cu}_2\text{GeSe}_3 - \text{HgSe}$:
 1 – L, 2 – L + Cu_2GeSe_3 , 3 – L + ξ , 4 – L + β , 5 – ξ , 6, 12 – $\xi + \beta$, 7 – $\xi + \text{Cu}_2\text{Hg}_3\text{GeSe}_6$, 8 – $\text{Cu}_2\text{Hg}_3\text{GeSe}_6$, 9 – $\text{Cu}_2\text{Hg}_3\text{GeSe}_6 + \beta$, 10 – β , 11 – $\text{Cu}_2\text{GeSe}_3 + \xi$.

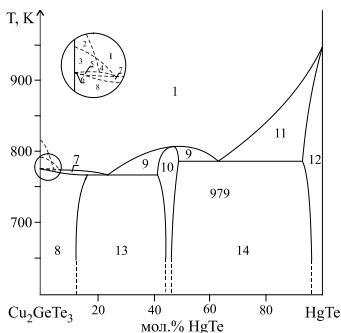


Рис. А18. Діаграма стану системи $\text{Cu}_2\text{GeTe}_3 - \text{HgTe}$:
 1 – L, 2 – L + $\beta_1\text{-Cu}_{2-x}\text{Te}$, 3 – L + $\beta_1\text{-Cu}_{2-x}\text{Te} + \beta\text{-GeTe}$, 4 – L + $\beta\text{-GeTe}$, 5 – L + $\alpha + \beta\text{-GeTe}$, 6 – $\beta\text{-GeTe} + \alpha$, 7 – L + α , 8 – α , 9 – L + γ , 10 – γ , 11 – L + β , 12 – β , 13 – $\alpha + \gamma$, 14 – $\gamma + \beta$.

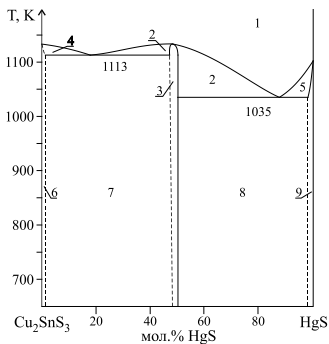


Рис. А19. Діаграма стану системи $\text{Cu}_2\text{SnS}_3 - \text{HgS}$:
 1 – L, 2 – L + ϵ , 3 – ϵ , 4 – L + χ , 5 – L + δ' , 6 – χ , 7 – $\chi + \epsilon$,
 8 – $\epsilon + \delta'$, 9 – δ' .

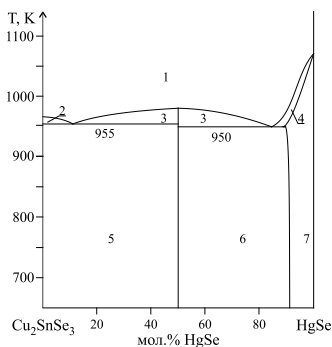


Рис. А20. Діаграма стану системи $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3 - \text{HgSe}$:
 1 – L, 2 – L + Cu_2SnSe_3 ,
 3 – L + $\text{Cu}_2\text{HgSnSe}_4$, 4 – L + β ,
 5 – $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3 + \text{Cu}_2\text{HgSnSe}_4$,
 6 – $\text{Cu}_2\text{HgSnSe}_4 + \beta$, 7 – β .

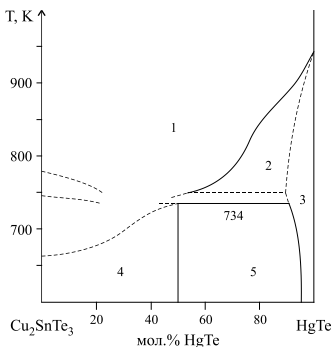


Рис. А21. Діаграма стану системи $\text{Cu}_2\text{SnTe}_3 - \text{HgTe}$:
 1 – L, 2 – L + β , 3 – β , 4 – α ,
 5 – $\alpha + \beta$.

ДОДАТОК Б

Спектри поглинання та енергія оптичної іонізації склоподібних сплавів квазіпотрійних систем $\text{Cu}_2\text{S}(\text{Se}) - \text{HgS}(\text{Se}) - \text{GeS}(\text{Se})_2$

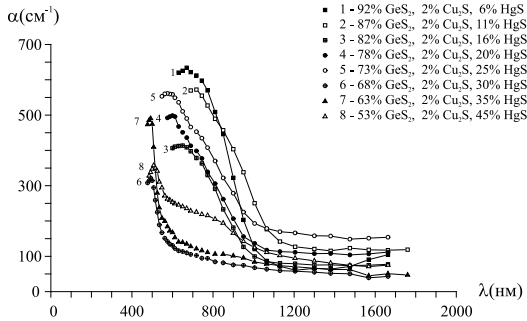


Рис. Б1. Спектральний розподіл коефіцієнта поглинання
склоподібних сплавів системи $\text{Cu}_2\text{S} - \text{HgS} - \text{GeS}_2$
($T = 77 \text{ K}$)

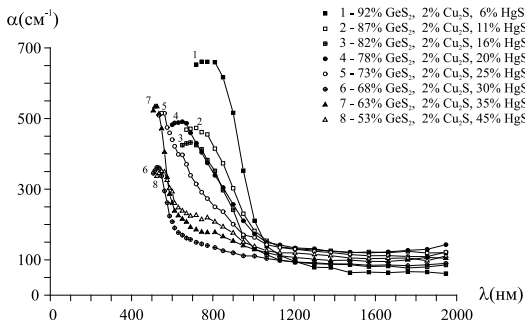


Рис. Б2. Спектральний розподіл коефіцієнта поглинання
склоподібних сплавів системи $\text{Cu}_2\text{S} - \text{HgS} - \text{GeS}_2$
($T = 290 \text{ K}$)

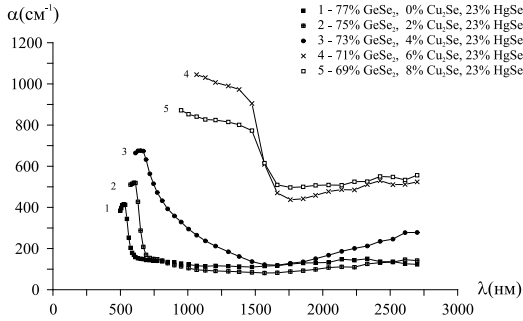


Рис. Б3. Спектральний розподіл коефіцієнта поглинання склоподібних сплавів системи $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{HgSe} - \text{GeSe}_2$ ($T = 77 \text{ K}$, мол. % $\text{HgSe} = \text{const}$)

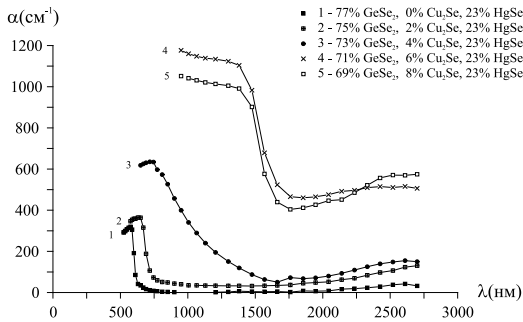


Рис. Б4. Спектральний розподіл коефіцієнта поглинання склоподібних сплавів системи $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{HgSe} - \text{GeSe}_2$ ($T = 290 \text{ K}$, мол. % $\text{HgSe} = \text{const}$)

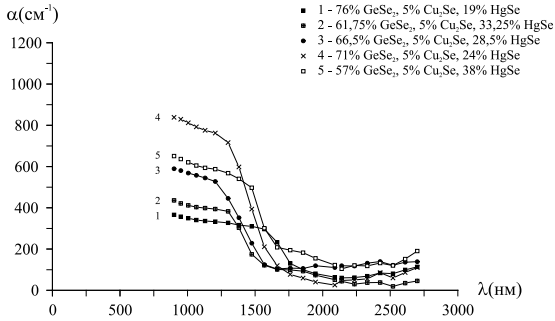


Рис. Б5. Спектральний розподіл коефіцієнта поглинання склоподібних сплавів системи $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{HgSe} - \text{GeSe}_2$ ($T = 77 \text{ K}$, мол. % $\text{Cu}_2\text{Se} = \text{const}$)

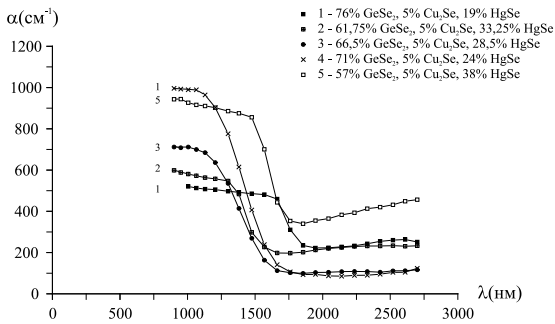


Рис. Б6. Спектральний розподіл коефіцієнта поглинання склоподібних сплавів системи $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{HgSe} - \text{GeSe}_2$ ($T = 290 \text{ K}$, мол. % $\text{Cu}_2\text{Se} = \text{const}$)

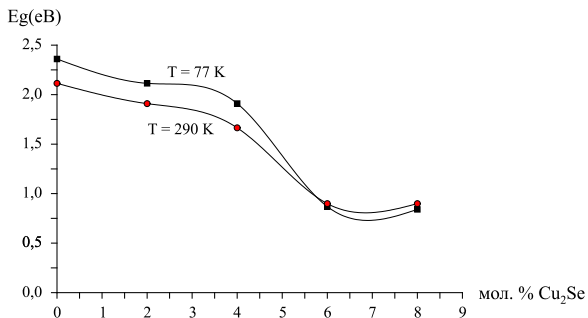


Рис. Б7. Залежність енергії оптичної іонізації від складу для стекол системи $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{HgSe} - \text{GeSe}_2$ (мол. % $\text{HgSe} = \text{const}$)

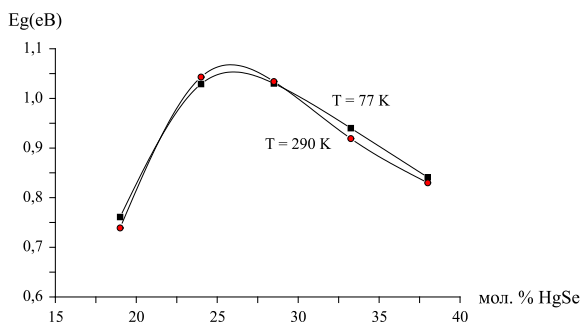


Рис. Б8. Залежність енергії оптичної іонізації від складу для стекол системи $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{HgSe} - \text{GeSe}_2$ (мол. % $\text{Cu}_2\text{Se} = \text{const}$)

ДЛЯ ПОДАТОК

Наукове видання

Марчук Олег Васильович
Олексеюк Іван Дмитрович

Квазіпотрійні халькогенідні системи
 $\text{Cu}_2\text{X} - \text{B}^{\text{II}}\text{X} - \text{D}^{\text{IV}}\text{X}_2$
($\text{B}^{\text{II}} - \text{Zn, Cd, Hg}$; $\text{D}^{\text{IV}} - \text{Si, Ge, Sn}$; $\text{X} - \text{S, Se, Te}$)

Монографія

Друкується в авторській редакції
Технічний редактор *Марчук О. В.*

Формат 60x84 1/16. Обсяг 7,90 ум. друк. арк., 7,35 обл.-вид. арк.
Наклад 300 пр. Зам. 120. Видавець і виготовлювач – Вежа-Друк
(м. Луцьк, вул. Шопена, 12, тел. (0332) 29-90-65).
Свідоцтво Держ. комітету телебачення та радіомовлення
України ДК № 4607 від 30.08.2013 р.