

Міністерство освіти і науки України
ДВНЗ «Ужгородський національний університет»



Серія
Фізика

Series
Physics

Випуск
Issue **45**

2019

Журнал засновано у 1997 році та видається за рішенням
Редакційно-видавничої ради Ужгородського національного
університету

Ужгород – 2019

DOI: 10.24144/2415-8038.2019.45

УДК 53 (08)

Засновником журналу «Науковий вісник Ужгородського університету. Серія Фізика» є ДВНЗ «Ужгородський національний університет», фізичний факультет та Закарпатське фізичне товариство

Журнал включено в Перелік наукових фахових видань України.

Категорія: Б. Науки: фізико-математичні. Спеціальності: 104 – Фізика та астрономія, 105 – Прикладна фізика та наноматеріали (Наказ МОН від 11.07.2019 № 975)

Редакційна колегія:

Професор, д.ф.-м.н. В. Різак (головний редактор), професор, д.ф.-м.н. П. Пуга (заступник головного редактора), доцент, к.ф.-м.н. Н. Попович (відповідальний секретар), професор, д.ф.-м.н., член-кор. НАН України Ю. Височанський, професори, д.ф.-м.н. В. Лазур, І. Небола, О. Сливка, І. Студеняк, І. Шафраньош, доценти, к.ф.-м.н. П. Гуранич, М. Карбованець (Ужгородський національний університет), професор, д.ф.-м.н., академік НАН України О. Шпенник (ІЕФ НАН України, м. Ужгород), професори, д.ф.-м.н. Ю. Баніс (Вільнюський університет), М. Зубек (Політехнічний університет, Гданськ, Польща), П. Копчанський (Інститут експериментальної фізики Словацької АН, м. Кошіце), О. Фегер (Інститут фізики, Кошіцький університет ім. Шафарика, Словаччина), В. Матолін (Карлів університет у Празі, Чехія), М. Краньчен (Університет Норд, Вараджін, Хорватія), А. Олеага (Університет країни Басків, м.Більбао, Іспанія), к.ф.-м.н. М. Вереш (Інститут фізики твердого тіла і оптики Вігнеровського фізичного дослідного центру Угорської академії наук, м. Будапешт), М. Гайфулін (Університет Лафборо, Велика Британія), Д.Орлов (Лундський університет, Швеція), Ю. Пігош (Токійський університет, Японія), В. Новосад (Аргонська національна лабораторія, США).

Відповідальний за випуск – к.ф.-м.н., доц. Рубіш В.В.

Редакція – Рубіш В.В.

Тематика журналу «Науковий вісник Ужгородського університету. Серія Фізика» охоплює: *фізику конденсованих систем, ядерну фізику, атомну та молекулярну фізику, теорію поля та фізику елементарних частинок, астрофізику, фізичну електроніку, прикладну фізику, фізико-технологічні проблеми забезпечення інформаційної безпеки, міждисциплінарну фізику та суміжні галузі науки, техніки, історії фізики, хроніку, персоналії та бібліографію.*

Рекомендовано до друку Вченою Радою ДВНЗ «Ужгородський національний університет», протокол № 12 від 19 грудня 2019 р.

Адреса редакції:

Фізичний факультет УжНУ
вул. Волошина, 54, Ужгород, 88000
Тел. (факс): (03122) 3-20-24
e-mail: visnykuzhnufizyka@gmail.com

Електронна версія: <http://fizyka-visnyk.uzhnu.edu.ua/>

Свідоцтво про державну реєстрацію друкованого засобу масової інформації Серія КВ № 7972, видане Державним комітетом телебачення і радіомовлення від 09.10.2003 року
ISSN: 2415-8038

Ministry of Education and Science of Ukraine
State University «Uzhhorod National University»



Серія
Фізика

Series
Physics

Випуск
Issue **45**

2019

The journal was founded in 1997 and is published by
the Publishing Council of Uzhhorod National University

Uzhhorod – 2019

DOI: 10.24144/2415-8038.2019.45

УДК 53 (08)

The journal «Scientific Herald of Uzhhorod University. Series «Physics» is founded by Faculty of Physics, State University «Uzhhorod National University» and Transcarpathian Physical Society

The journal is included in the List of Scientific Professional Species of Ukraine.
Category: B. Branch of Sciences: Physics and Mathematics. Specialty: 104 – Physics and Astronomy,
105 – Applied Physics and Nanomaterials
(Order of the Ministry of Education and Science of Ukraine from July 11th, 2019 No. 975)

Editorial board:

Professor Vasyl Rizak (Editor-in-Chief), Professor P. Puha (Deputy Editor-in-Chief), Associate Professor N. Popovich (Executive Secretary), Professors Yu. Vysochanskyi , V. Lazur , I. Nebola , O. Slyvka , I. Studeniak , I. Shafranyosh , Associate Professor P. Guranich, M. Karbovanets (Uzhhorod National University), Academician of Ukrainian National Academy of Science, Professor O. Shpenyk, (Institute of Electron Physics of Ukrainian National Academy of Science, Uzhhorod), Professors J. Banys (Vilnius University), M. Zubek (Gdańsk University of Technology, Poland), P. Kopchans'kyi (Institute of Experimental Physics of Slovak Academy of Science, Košice), V. Matolin (Charles University, Prague, Czech Republic), A. Feher (Pavol Jozef Šafárik in Košice, Slovak Republic), A. Oleaga (University of the Basque Country (UPV/EHU), Bilbao, Spain), M. Kranjčec (University North, Varaždin, Croatia), Associate Professor M. Veres (Institute for Solid State Physics and Optics, Wigner Research Centre for Physics of the H.A.S., Budapest, Hungary), Dr. M. Gaifullin (Loughborough University, United Kingdom), Prof. D. Orlov (Lund University, Sweden), PhD Yu. Pihosh (The University of Tokyo, Japan), Senior Scientist V. Novosad (Argonne National Laboratory, USA).

Editorial notes by PhD V.V. Rubish

The journal «Scientific Herald of Uzhhorod University. Series «Physics» covers the topics: *condensed matter physics, nuclear physics, atomic and molecular physics, field theory and elementary-particle physics, astrophysics, physical electronics, applied physics, interdisciplinary physics and adjacent fields of physics, engineering, history of physics, chronicles, famous personalities and bibliography.*

Recommended to publication by the Scientific Council of the SU «Uzhhorod National University», record No. 12 from December 19th 2019

The address of editorial board:

Faculty of Physics, Uzhhorod National University
Voloshyn Str. 54, Uzhhorod, 88000, Ukraine,
Phone. (fax): (03122) 3-20-24
e-mail: visnykuzhnufizyka@gmail.com

Electronic version: <http://fizyka-visnyk.uzhnu.edu.ua/>

Certificate of State Registration of Printed Mass Media, Series KV № 7972, issued by the State Committee of Radio and TV, November 9th, 2003
ISSN: 2415-8038

© SU «Uzhhorod National University», 2019

Зміст

A. I. Погодін, М. М. Лучинець, М. Й. Філеп, О. П. Кохан, І. П. Студеняк, П. Куш СИНТЕЗ, ВИРОЩУВАННЯ ТА СТРУКТУРНІ ВЛАСТИВОСТІ ТВЕРДИХ РОЗЧИНІВ $(\text{Cu}_{1-x}\text{Ag}_x)_7\text{GeSe}_5\text{I}$	7
О.В. Шуста, П.П. Гуранич, О.Г. Сливка, В.С. Шуста, Р. Нурануш ТЕМПЕРАТУРНА ПОВЕДІНКА КРАЮ ФУНДАМЕНТАЛЬНОГО ПОГЛИНАННЯ КРИСТАЛІВ $\text{CuCr}_{0.3}\text{In}_{0.7}\text{P}_2\text{S}_6$	14
A. I. Погодін, О. П. Кохан, О. О. Ямковий, Л. М. Сусліков, І. П. Студеняк ЕЛЕКТРИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ КОМПОЗИТІВ НА ОСНОВІ ТВЕРДИХ РОЗЧИНІВ СУПЕРІОННИХ ПРОВІДНИКІВ $(\text{Cu}_{1-x}\text{Ag}_x)_7\text{SiS}_5\text{I}$	19
В. М. Рубіш, С. М. Гасинець, О. М. Грещук, Л. І. Макар, О. А. Михайло, Р. П. Пісак, І. М. Різак, А. М. Соломон, В. О. Юхимчук, Т. І. Ясірко СТРУКТУРА СТЕКОЛ І КОМПОЗИТІВ В СИСТЕМІ $\text{As}_2\text{S}_3\text{-Sb}_2\text{S}_3\text{-SbI}_3$	27
В. М. Мазур, З. М. Біган, П. С. Деречкей, Д. М. Симочко ДОСЛІДЖЕННЯ ЗБУДЖЕННЯ ІЗОМЕРНОГО СТАНУ $11/2^-$ ЯДРА ^{137}Ba В РЕАКЦІЇ $(\gamma, \gamma')^m$	39
І. В. Пилипчинець, О. О. Парлаг, В. Т. Маслюк, О. І. Лендел, М. І. Романюк, І. Г. Мегела, О. М. Турховський ДВОШАРОВІ МІШЕНІ ДЛЯ ФОРМУВАННЯ ПУЧКІВ ВИСОКОЕНЕРГЕТИЧНИХ ФОТОНІВ НА ЕЛЕКТРОННОМУ ПРИСКОРЮВАЧІ – МІКРОТРОНІ М-30	50
І. А. Хомич, Т. В. Ковалінська, В. І. Сахно РАДІАЦІЙНІ ПРОБЛЕМИ ФУНКЦІОНАЛЬНИХ ВИПРОБУВАНЬ ОБЛАДНАННЯ АЕС НА ЕЛЕКТРОФІЗИЧНІЙ УСТАНОВЦІ ІЯД НАН УКРАЇНИ	61
В. Ю. Лазур, С. І. Мигалина, О. К. Рейтій, В. В. Рубіш, М. І. Карбованець МАТРИЧНІ ЕЛЕМЕНТИ ДИПОЛЬ-ДИПОЛЬНОЇ ВЗАЄМОДІЇ МІЖ ДВОМА ДВОРІВНЕВИМИ АТОМАМИ, РОЗТАШОВАНИМИ НА ДОВІЛЬНІЙ ВІДСТАНІ ОДИН ВІД ОДНОГО	73
A. I. Гайсак, І. І. Гайсак СИНГУЛЯРНИЙ РОЗВ'ЯЗОК РІВНЯННЯ ШРЕДІНГЕРА ДЛЯ АТОМА ВОДНЮ	85
В. М. Симулик, Т. М. Заяць РІЗНОМАНІТТЯ ПІДХОДІВ ДО ПИТАННЯ ПРО ВИВЕДЕННЯ РІВНЯННЯ ДІРАКА	92
М. Я. Євич, М. І. Карбованець ПЕРЕЗАРЯДКА У ДВІЧІ ЗБУДЖЕНІ СТАНИ ПРИ ПОВІЛЬНИХ ІОН-МОЛЕКУЛЯРНИХ ЗІТКНЕННЯХ	104
В. М. Симулик, Т. М. Заяць ОПИС ПОЗДОВЖНИХ ЕЛЕКТРОМАГНІТНИХ ХВИЛЬ РІВНЯННЯМИ МАКСВЕЛЛА	116
Н. Бенце, О. І. Лендел, З. З. Торич МОДЕЛІ ПОМЕРОНА ПРИ ЕНЕРГІЯХ ВАК	125
В. І. Кудак, Л. С. Шакур, В. М. Періг, В. Є. Саваневич ПОРІВНЯННЯ ТОЧНОСТЕЙ ПОЛОЖЕНЬ ГЕОСИНХРОННИХ ОБ'ЄКТІВ РІЗНИМ ПРОГРАМНИМ ЗАБЕЗПЕЧЕННЯМ	134
О. М. Кожухов, С. В. Рищенко, Т. О. Дементьєв, В. П. Єпішев, І. І. Мотрунич, І. Ф. Найбауер, В. М. Періг, В. І. Кудак, Д. М. Кожухов, О. М. Піскун ОЦІНКА СТАНУ КОСМІЧНИХ АПАРАТІВ ТИПУ CUBESAT ЗА ОПТИЧНИМИ СПОСТЕРЕЖЕННЯМИ (НА ПРИКЛАДІ КА ARKYD 6A)	141

Content

A. I. Pogodin, M. M. Luchynets, M. Y. Filep, O. P. Kokhan, I. P. Studenyak, P. Kúš SYNTHESIS, GROWTH AND STRUCTURAL PROPERTIES OF $(\text{Cu}_{1-x}\text{Ag}_x)_7\text{GeSe}_5\text{I}$ SOLID SOLUTIONS	7
A. V. Shusta, P. P. Guranich, A. G. Slivka, V. S. Shusta, P. Huranych TEMPERATURE BEHAVIOR OF ABSORPTION EDGE OF $\text{CuCr}_{0.3}\text{In}_{0.7}\text{P}_2\text{S}_6$ LAYERED CRYSTALS	14
A. I. Pogodin, O. P. Kokhan, O. O. Yamkovi, L. M. Suslikov, I. P. Studenyak ELECTRICAL PROPERTIES OF COMPOSITES BASED ON SOLID SOLUTIONS OF $(\text{Cu}_{1-x}\text{Ag}_x)_7\text{SiS}_5\text{I}$ SUPERIONIC CONDUCTORS	19
V. M. Rubish, S. M. Hasynets, O. M. Hreshchuk, L. I. Makar , O. A. Mykaylo, R. P. Pisak, I. M. Rizak, A. M. Solomon, V. O. Yukhymchuk, T. I. Yasinko STRUCTURE OF GLASSES AND COMPOSITES IN $\text{As}_2\text{S}_3\text{-Sb}_2\text{S}_3\text{-SbI}_3$ SYSTEM	27
V. M. Mazur, Z. M. Bigan, P. S. Derechkei, D. M. Symochko INVESTIGATION OF THE $11/2^-$ ISOMERIC STATE EXCITATION OF THE ^{137}Ba NUCLEUS IN THE $(\gamma, \gamma')^m$ REACTION	39
I. V. Pylypchynets, O. O. Parlag, V. T. Masluyk, A. I. Lengyel, M. I. Romanyuk, I. G. Megela, O. M. Tyrchovsky DOUBLE-LAYER TARGETS FOR FORMING THE BEAMS OF THE HIGH-ENERGY PHOTONS ON THE ELECTRON ACCELERATOR OF M-30 MICROTRON	50
I. A. Khomych, T. V. Kovalinska, V. I. Sakhno RADIATION PROBLEMS OF FUNCTIONAL TESTING OF NUCLEAR POWER PLANT EQUIPMENT AT AN ELECTROPHYSICAL INSTALLATION OF THE INR OF NAS OF UKRAINE	61
V. Yu. Lazur, S. I. Myhalyna, O. K. Reity, V. V. Rubish, M. I. Karbovanets MATRIX ELEMENTS OF THE DIPOLE-DIPOLE INTERACTION BETWEEN TWO TWO-LEVEL ATOMS DISTANCED ARBITRARILY FROM EACH OTHER	73
A. I. Haysak, I. I. Haysak ON THE SINGULAR SOLUTION OF SCHRÖDINGER EQUATION FOR THE HYDROGEN ATOM	85
V. M. Simulik, T. M. Zajac THE VARIETY OF APPROACHES TO THE PROBLEM OF THE DERIVATION OF DIRAC EQUATION	92
M. Ya. Yevych, M. I. Karbovanets CHARGE-TRANSFER PROCESSES INTO DOUBLY EXCITED STATES IN A SLOW ION-MOLECULE COLLISIONS	104
V. M. Simulik, T. M. Zajac DESCRIPTION OF THE LONGITUDINAL ELECTROMAGNETIC WAVES BY THE MAXWELL EQUATIONS	116
N. Bence, A. I. Lengyel, Z. Z. Tarics POMERON MODELS AT LHC ENERGIES	125
V. I. Kudak, L. S. Shakun, V. M. Perig, V. E. Savanevych COMPARISON OF THE GEOSYNCHRONOUS OBJECTS POSITION ACCURACY WITH DIFFERENT SOFTWARE	134
O. M. Kozhukhov, S. V. Rishchenko, T. A. Dementiev, V. P. Yepishev, I. I. Motrunich, I. F. Neubauer, V. M. Perig, V. I. Kudak, D. M. Kozhukhov, O. M. Piskun STATE IDENTIFICATION OF CUBESAT-TYPE SATELLITES BY OPTICAL OBSERVATIONS (ON THE EXAMPLE OF ARKYD 6A SPACECRAFT)	141

УДК 538.951, 531.7
 PACS 61.43.Fs, 62.25.+g, 68.60.Bs, 81.07.-b
 DOI 10.24144/2415-8038.2019.45.7-13

А.І. Погодін¹, М.М. Лучинець¹, М.Й. Філеп¹, О.П. Кохан¹, І.П. Студеняк¹,
 П. Куш²

¹Ужгородський національний університет, 88000, Ужгород, вул. Волошина, 54, Україна,
 e-mail: studenyak@dr.com

²Університет ім. Коменського, Млинська долина, 84248, Братіслава, Словачія

СИНТЕЗ, ВИРОЩУВАННЯ ТА СТРУКТУРНІ ВЛАСТИВОСТІ ТВЕРДИХ РОЗЧИНІВ $(\text{Cu}_{1-x}\text{Ag}_x)_7\text{GeSe}_5\text{I}$

Проведено синтез та вирощування монокристалів твердих розчинів $(\text{Cu}_{1-x}\text{Ag}_x)_7\text{GeSe}_5\text{I}$. Рентгеноструктурні дослідження показали, що у системі $\text{Cu}_7\text{GeSe}_5\text{I}-\text{Ag}_7\text{GeSe}_5\text{I}$ утворюється неперервний ряд твердих розчинів $(\text{Cu}_{1-x}\text{Ag}_x)_7\text{GeSe}_5\text{I}$, які кристалізуються в гранецентрованій кубічній комірці. Встановлено, що концентраційна зміна параметра ґратки відбувається у відповідності до закону Вегарда.

Ключові слова: тверді розчини, синтез, вирощування, дифрактограма, параметр ґратки.

Вступ

Кристали $\text{Cu}_7\text{GeSe}_5\text{I}$ та $\text{Ag}_7\text{GeSe}_5\text{I}$ належать до сполук зі структурою аргіродита [1, 2]. Одержанню та дослідженню деяких фізико-хімічних властивостей кристалів $\text{Cu}_7\text{GeSe}_5\text{I}$, $\text{Cu}_7\text{GeSe}_5\text{I}$ та твердих розчинів на їх основі $(\text{Cu}_{1-x}\text{Ag}_x)_7\text{GeSe}_5\text{I}$ присвячено кілька робіт [3–5]. Електричні, електрохімічні та оптичні властивості вищезгаданих кристалів досліджувалися в роботах [6–8]. Виявилось, що кристали $\text{Cu}_7\text{GeSe}_5\text{I}$ характеризуються найвищим значенням електричної провідності серед відомих мідевмісних суперіонних провідників (0.64 См/см на частоті 10^6 Гц та при температурі 300 К) [7]. Крім того, в кристалах $\text{Cu}_7\text{GeSe}_5\text{I}$ та твердих розчинах $(\text{Cu}_{1-x}\text{Ag}_x)_7\text{GeSe}_5\text{I}$ встановлено зростання електричної провідності з підвищенням температури у відповідності до закону Арреніуса, що свідчить про її термоактиваційну природу. Оптичні дослідження показали, що в кристалах $\text{Cu}_7\text{GeSe}_5\text{I}$ та твердих розчинах $(\text{Cu}_{1-x}\text{Ag}_x)_7\text{GeSe}_5\text{I}$ спостерігається урбахівська форма краю поглинання, яка визначається сильною електрон-фононою взаємоді-

єю, причому край поглинання зазнає суттєвого впливу композиційного розупорядкування кристалічної ґратки [6–8]. Нарешті, при аніонному заміщенні $\text{S} \rightarrow \text{Se}$ у кристалах твердих розчинів $(\text{Cu}_{1-x}\text{Ag}_x)_7\text{GeSe}_5\text{I}$ виявлено нелінійне збільшення електричної провідності більш, ніж на порядок, нелінійне зменшення ширини оптичної псевдощілини та характерну для твердих розчинів поведінку урбахівської енергії [6–8].

У випадку кристала $\text{Ag}_7\text{GeSe}_5\text{I}$ спостерігається неарреніусівська поведінка електропровідності, а величина електричної провідності при температурі 298 К складає $7.96 \times 10^{-2} \text{ См/см}$ [9–12]. Неарреніусівська поведінка електричної провідності в роботі [10] описується за допомогою співвідношення Фогеля-Фулчера-Тамана, причому її зміни з температурою в кристалі $\text{Ag}_7\text{GeSe}_5\text{I}$ пов'язуються з наявністю «квазі-рідинної» підґратки іонів Ag^+ . Метою даної роботи було синтез та вирощування, рентгеноструктурні дослідження, дослідження концентраційної поведінки параметра ґратки та густини твердих розчинів $(\text{Cu}_{1-x}\text{Ag}_x)_7\text{GeSe}_5\text{I}$.

Методика експерименту

Монокристали тетрарних сполук $\text{Cu}_7\text{GeSe}_5\text{I}$, $\text{Ag}_7\text{GeSe}_5\text{I}$ та твердих розчинів на їх основі $(\text{Cu}_{1-x}\text{Ag}_x)_7\text{GeSe}_5\text{I}$ з $x = 0; 0.25; 0.5; 0.75; 1$ вирощено методами спрямованої кристалізації ($\text{Cu}_7\text{GeSe}_5\text{I}$, $\text{Ag}_7\text{GeSe}_5\text{I}$) та зонної кристалізації ($(\text{Cu}_{1-x}\text{Ag}_x)_7\text{GeSe}_5\text{I}$) з розплаву з використанням модифікованої методики.

Специфікою модифікованої методики вирощування монокристалів у випадку одержання індивідуальних сполук, є те, що в ростову ампулу завантажують вихідні прості речовини Ag (99,999%), Cu (99,999%), Ge (99,9999%), Se (99,9999%) та попередньо синтезований CuI (AgI) у відповідних стехіометричних співвідношеннях, додатково очищені методом вакуумної дистиляції (CuI) та методом спрямованої кристалізації з розплаву (AgI). В якості вихідних речовин для синтезу та подальшого вирощування монокристалів твердих розчинів $(\text{Cu}_{1-x}\text{Ag}_x)_7\text{GeSe}_5\text{I}$ використовували попередньо синтезовані тетрарні сполуки $\text{Cu}_7\text{GeSe}_5\text{I}$ та $\text{Ag}_7\text{GeSe}_5\text{I}$. Структурні дослідження проводилися методами диференційного термічного аналізу (хромель-алюмелеві термопари, швидкість нагрівання та охолодження 700 К/год) та рентгенофазового аналізу (ДРОН 4-07, випромінювання $\text{CuK}\alpha$, швидкість сканування кута $2\theta - 0.02$ град, експозиція – 1 с). Аналіз дифрактограм монокристалів проводився з використанням програми EXPO 2014 [13, 14].

Результати та їх обговорення

Режим синтезу та вирощування монокристалів як індивідуальних сполук $\text{Cu}_7\text{GeSe}_5\text{I}$ та $\text{Ag}_7\text{GeSe}_5\text{I}$, так і твердих розчинів на їх основі $(\text{Cu}_{1-x}\text{Ag}_x)_7\text{GeSe}_5\text{I}$ методом спрямованої кристалізації із розплаву складається з декількох етапів. На першому етапі проводиться синтез $(\text{Cu}_{1-x}\text{Ag}_x)_7\text{GeSe}_5\text{I}$. При цьому температура підвищується до 873 К протягом 6 годин. Після цього здійснюється 24-годинна витримка, що пов'язано з необхідністю повного зв'язування селену (для тетрарних сполук $\text{Cu}_7\text{GeSe}_5\text{I}$ та $\text{Ag}_7\text{GeSe}_5\text{I}$), а швидке підвищення температури може при-

звести до розгерметизації ампули. Далі відбувається підвищення температури протягом доби до максимальних значень температури, що на 50 К вище температур плавлення та 24-годинна витримка, при якій відбувається повна гомогенізація розплаву. Подальше пониження до температури гомогенізуючого відпалу, що складає 2/3 від температури плавлення (72 год) відбувається з швидкістю 100 К/год. Охолодження до кімнатної температури проводять в режимі виключеної печі. З метою встановлення близьких до оптимальних технологічних режимів вирощування монокристалів як індивідуальних сполук $\text{Cu}_7\text{GeSe}_5\text{I}$ та $\text{Ag}_7\text{GeSe}_5\text{I}$, так і твердих розчинів на їх основі $(\text{Cu}_{1-x}\text{Ag}_x)_7\text{GeSe}_5\text{I}$ з $x = 0; 0.25; 0.5; 0.75; 1$, одержані зразки досліджувалися методом диференційного термічного аналізу (ДТА). Дані ДТА та режими вирощування монокристалів наведені у таблиці 1, де $T_{\text{кр}}$ – температура кристалізації, $T_{\text{пл}}$ – температура плавлення, $T_{\text{зр}}$ – температура зони розплаву, $T_{\text{зв}}$ – температура зони відпалу. Час вирощування індивідуальних сполук та твердих розчинів складає 150 год.

Табл. 1: Технологічні умови вирощування монокристалів твердих розчинів $(\text{Cu}_{1-x}\text{Ag}_x)_7\text{GeSe}_5\text{I}$

Склад	$T_{\text{кр}}$ (К)	$T_{\text{пл}}$ (К)	$T_{\text{зр}}$ (К)	$T_{\text{зв}}$ (К)
$\text{Cu}_7\text{GeSe}_5\text{I}$	1062	1062	1112	710
$(\text{Cu}_{0.75}\text{Ag}_{0.25})_7\text{GeSe}_5\text{I}$	1067	1083	1133	720
$(\text{Cu}_{0.5}\text{Ag}_{0.5})_7\text{GeSe}_5\text{I}$	1072	1094	1144	730
$(\text{Cu}_{0.25}\text{Ag}_{0.75})_7\text{GeSe}_5\text{I}$	1085	1106	1156	735
$\text{Ag}_7\text{GeSe}_5\text{I}$	1113	1113	1163	745

Вирощування монокристалів складів $(\text{Cu}_{1-x}\text{Ag}_x)_7\text{GeSe}_5\text{I}$ з $x = 0, 0.25, 0.5, 0.75, 1$ включає в себе формування монокристалічного «зародку», методом збірної рекристалізації, в нижній конусоподібній частині ростового контейнеру (48 годин). Швидкість переміщення фронту кристалізації складала 0.4 мм/год. Після переміщення ампули з кристалом у зону відпалу здійснюється гомогенізуючий відпал протягом 3 діб, необхідний для зняття термічних напруг в кристалах. Таким чином були одержані монокристали складу $(\text{Cu}_{1-x}\text{Ag}_x)_7\text{GeSe}_5\text{I}$ ($x = 0, 0.25, 0.5, 0.75, 1$) довжиною 20 – 40 мм і діаметром 10 – 15 мм (рис. 1).

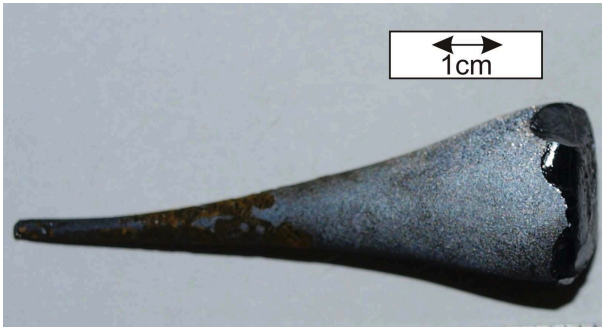


Рис. 1: Зображення кристалу твердого розчину $(\text{Cu}_{0.5}\text{Ag}_{0.5})_7\text{GeSe}_5\text{I}$.

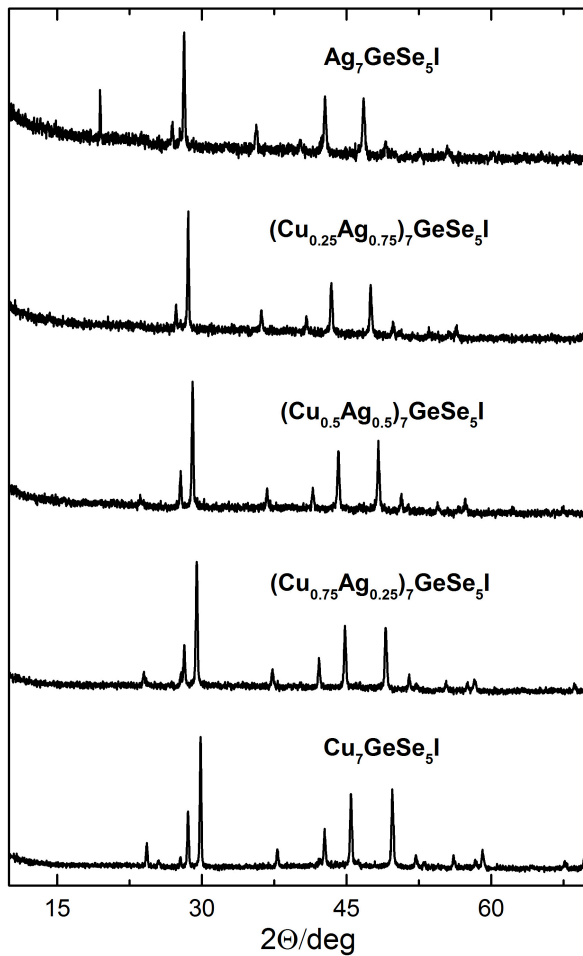


Рис. 2: Дифрактограми твердих розчинів $(\text{Cu}_{1-x}\text{Ag}_x)_7\text{GeSe}_5\text{I}$ ($x = 0, 0.25, 0.5, 0.75, 1$).

За результатами рентгенофазового аналізу проведено розрахунки параметрів елементарної комірки сполук $\text{Cu}_7\text{GeSe}_5\text{I}$ і $\text{Ag}_7\text{GeSe}_5\text{I}$ та твердих розчинів на їх основі. Дифрактограми сполук $\text{Cu}_7\text{GeSe}_5\text{I}$ і $\text{Ag}_7\text{GeSe}_5\text{I}$ проіндексовані в гранецентрованій кубічній комірниці (рис. 2). Кількість і характер рефлексів на дифрактограмах твердих розчинів вказують на те, що в системі

утворюється неперервний ряд твердих розчинів. Повнопрофільний аналіз дифрактограми твердого розчину $(\text{Cu}_{0.5}\text{Ag}_{0.5})_7\text{GeSe}_5\text{I}$ наведено на рис. 3.

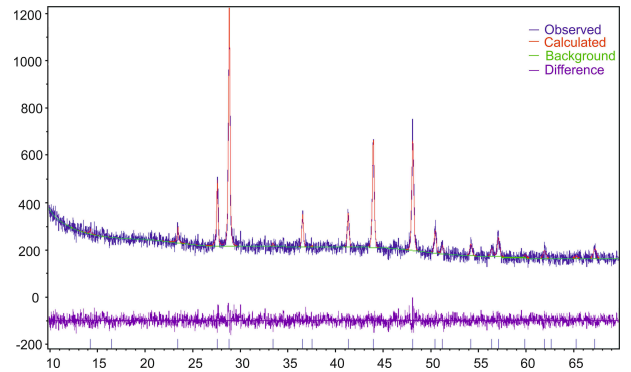


Рис. 3: Експериментальна, розрахована та різницева дифрактограма твердого розчину $(\text{Cu}_{0.5}\text{Ag}_{0.5})_7\text{GeSe}_5\text{I}$.

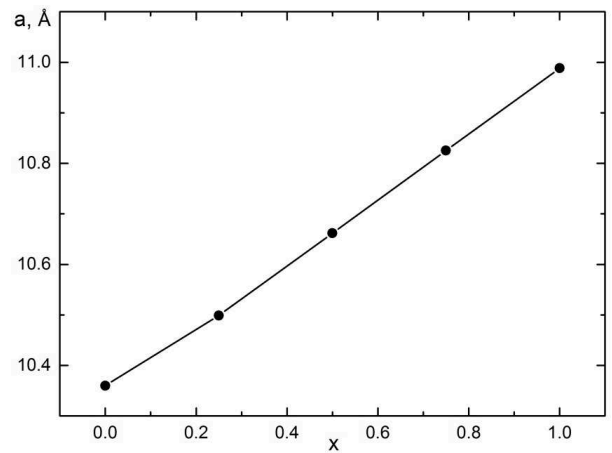


Рис. 4: Концентраційна залежність параметра ґратки твердих розчинів $(\text{Cu}_{1-x}\text{Ag}_x)_7\text{GeSe}_5\text{I}$.

На рис. 4 наведено концентраційну залежність параметра ґратки для твердих розчинів $(\text{Cu}_{1-x}\text{Ag}_x)_7\text{GeSe}_5\text{I}$. Зі збільшенням вмісту срібла спостерігається лінійне збільшення параметра кубічної ґратки. Виявлений лінійний характер концентраційної залежності (рис. 4) свідчить про те, що вона описується правилом Vegarda. На основі одержаних значень параметра кубічної ґратки було побудовано концентраційну залежність розрахункової густини твердих розчинів $(\text{Cu}_{1-x}\text{Ag}_x)_7\text{GeSe}_5\text{I}$, яка наведена на рис. 5. Встановлено, що зі збільшенням вмісту срібла в твердих розчинах $(\text{Cu}_{1-x}\text{Ag}_x)_7\text{GeSe}_5\text{I}$ спостерігається нелінійне збільшення їх густини. Слід зазначити,

що утворення неперервного ряду твердих розчинів (заміщення $\text{Cu}^+ \leftrightarrow \text{Ag}^+$) відбувається в зв'язку з ізоструктурністю сполук та близькими значеннями іонних радіусів (0,98 Å для Cu^+ та 1,13 Å для Ag^+) [15].

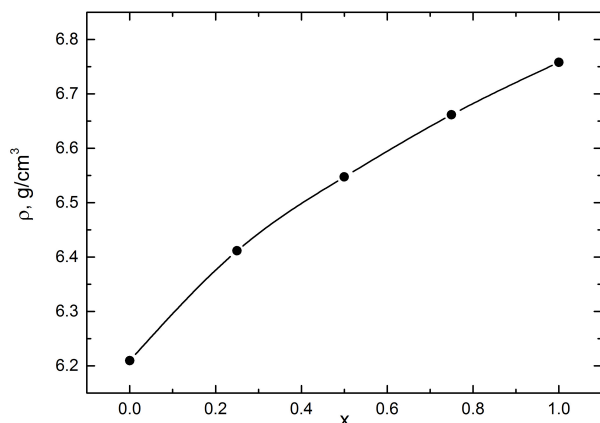


Рис. 5: Концентраційна залежність розрахункової густини твердих розчинів $(\text{Cu}_{1-x}\text{Ag}_x)_7\text{GeSe}_5\text{I}$.

Висновки

Проведено синтез та вирощування монокристалів твердих розчинів $(\text{Cu}_{1-x}\text{Ag}_x)_7\text{GeSe}_5\text{I}$. Вирощування монокристалів твердих розчинів $(\text{Cu}_{1-x}\text{Ag}_x)_7\text{GeSe}_5\text{I}$ проводилося кристалізацією з розчину-розплаву. З використанням методу ДТА встановлено близькі до оптимальних технологічні режими вирощування монокристалів твердих розчинів $(\text{Cu}_{1-x}\text{Ag}_x)_7\text{GeSe}_5\text{I}$ ($x = 0, 0.25, 0.5, 0.75, 1$). За результатами РФА встановлено, що в системі $\text{Cu}_7\text{GeSe}_5\text{I} - \text{Ag}_7\text{GeSe}_5\text{I}$ утворюється неперервний ряд твердих розчинів. Побудовано концентраційну залежність параметру ґратки, яка описується правилом Вегарда. Зі збільшенням вмісту срібла спостерігається лінійне збільшення параметра кубічної ґратки та нелінійне збільшення густини. Утворення неперервного ряду твердих розчинів відбувається в зв'язку з ізоструктурністю тетраарних сполук структури аргіродиту.

СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

- [1] Kuhs W.F. The argyrodites – a new family of the tetrahedrally close-packed structures / W.F. Kuhs, R. Nitsche, K. Scheunemann // Mater. Res. Bull. – 1979. – V. 14. – P. 241–248.
- [2] Nilges T. A structural differentiation of quaternary copper argyrodites: Structure – property relations of high temperature ion conductors / T. Nilges, A. Pfitzner // Z. Kristallogr. – 2005. – V. 220. – P. 281–294.
- [3] Стасюк Ю.М. Одержання і деякі властивості сполук $\text{Cu}_7\text{GeS}_5\text{I}$ та $\text{Cu}_7\text{GeSe}_5\text{I}$ / Ю.М. Стасюк, О.П. Кохан, В.В. Панько, С.К. Ковач // Вісник Ужгородського університету. Сер. Хімія. – 1999. – №4. – С. 9–12.
- [4] Tamm Y. Crystal growth of argyrodite-type phases $\text{Cu}_{8-x}\text{GeS}_{6-x}\text{I}_x$ and $\text{Cu}_{8-x}\text{GeSe}_{6-x}\text{I}_x$ ($0 \ll x \ll 0.8$) / Y. Tamm, S. Schorr, S. Fiechter // J. Cryst. Growth. – 2008. – V. 310. – P. 2215–2221.
- [5] Studenyak I.P. Influence of S→Se substitution on chemical and physical properties of $\text{Cu}_7\text{Ge}(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_5\text{I}$ superionic solid solutions / I.P. Studenyak, O.P. Kokhan, M. Kranjčec, V.V. Bilanchuk, V.V. Panko // J. Phys. Chem. Solids. – 2007. – V. 68. – P. 1881–1884.
- [6] Studenyak I.P. Electrical conductivity, electrochemical and optical properties of $\text{Cu}_7\text{GeS}_5\text{I} - \text{Cu}_7\text{GeSe}_5\text{I}$ superionic solid solutions / I.P. Studenyak, V.V. Bilanchuk, O.P. Kokhan, Yu.M. Stasyuk, A.F. Orliukas, A. Keziosis, E. Kazakevicius, T. Salkus // Lit. J. Phys. – 2009. – V. 49, N 2. – P. 203–208.
- [7] Studenyak I.P. Temperature variation of electrical conductivity and absorption edge in $\text{Cu}_7\text{GeSe}_5\text{I}$ advanced superionic conductor / I.P. Studenyak, M. Kranjčec, V.V. Bilanchuk,

- O.P. Kokhan, A.F. Orliukas, E. Kazakevicius, A. Kezionis, T. Salkus // *J. Phys. Chem. Solids*. – 2009. – V. 70. – P. 1478–1481.
- [8] Studenyak I.P. Temperature and compositional behaviour of electrical conductivity and optical absorption edge in $\text{Cu}_7\text{Ge}(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_5\text{I}$ mixed superionic crystals / I.P. Studenyak, M. Kranjčec, V.V. Bilanchuk, O.P. Kokhan, A.F. Orliukas, A. Kezionis, E. Kazakevicius, T. Salkus // *Solid State Ionics*. – 2010. – V. 181. – P. 1596–1600.
- [9] Laqibi M. New silver superionic conductors $\text{Ag}_7\text{XY}_5\text{Z}$ (X=Si, Ge, Sn; Y=S, Se; Z=Cl, Br, I) – synthesis and electrical properties / M. Laqibi, B. Cros, S. Peytavin, M. Ribes // *Solid State Ionics*. – 1987. – V. 23. – P. 21–26.
- [10] Zerouale A. Electrical properties of $\text{Ag}_7\text{GeSe}_5\text{I}$ / A. Zerouale, B. Cros, B. Deroide, M. Ribes // *Solid State Ionics*. – 1988. – V. 28–30. – P. 1317–1318.
- [11] Belin R. Ion dynamics in the argyrodite compound $\text{Ag}_7\text{GeSe}_5\text{I}$: non-Arrhenius behavior and complete conductivity spectra / R. Belin, A. Zerouale, A. Pradel, M. Ribes // *Solid State Ionics*. – 2001. – V. 143. – P. 445–455.
- [12] Belin R. Crystal structure of the non-stoichiometric argyrodite compound $\text{Ag}_{7-x}\text{GeSe}_5\text{I}_{1-x}$ ($x = 0.31$). A highly disordered silver superionic conducting material / R. Belin, L. Aldon, A. Zerouale, C. Belin, M. Ribes // *Solid State Sciences*. – 2001. – V. 3. – P. 251–265.
- [13] Rietveld H.M. A Profile Refinement Method for Nuclear and Magnetic Structures / H.M. Rietveld // *J. Appl. Crystallogr.* – 1969. – V. 2. – P. 65–71.
- [14] McCusker L.B. Rietveld refinement guidelines / L.B. McCusker, R.B. Von Dreele, D.E. Cox, D. Louër, P. Scardi // *J. Appl. Crystallogr.* – 1999. – V. 32. – P. 36–50.
- [15] Урусов В.С. Теоретическая кристаллохимия / В.С. Урусов. – Москва: Изд-во МГУ, 1987. – 275 с.

Стаття надійшла до редакції 25.06.2019

А.И. Погодин¹, М.М. Лучинец¹, М.Й. Филеп¹, О.П. Кохан¹, И.П. Студеняк¹, П. Куш²

¹Ужгородский национальный университет, 88000, Ужгород, ул. Волошина, 54, Украина, e-mail: studenyak@dr.com

²Университет им. Коменского, Млинская долина, 84248, Братислава, Словакия

СИНТЕЗ, ВЫРАЩИВАНИЕ И СТРУКТУРНЫЕ СВОЙСТВА ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ $(\text{Cu}_{1-x}\text{Ag}_x)_7\text{GeSe}_5\text{I}$

Проведены синтез и выращивание монокристаллов твердых растворов $(\text{Cu}_{1-x}\text{Ag}_x)_7\text{GeSe}_5\text{I}$. Рентгеноструктурные исследования показали, что в системе $\text{Cu}_7\text{GeSe}_5\text{I} - \text{Ag}_7\text{GeSe}_5\text{I}$ образуется непрерывный ряд твердых растворов $(\text{Cu}_{1-x}\text{Ag}_x)_7\text{GeSe}_5\text{I}$, которые кристаллизуются в гранецентрированной кубической ячейке. Показано,

что концентрационное изменение параметра решетки происходит в соответствии с законом Вегарда.

Ключевые слова: твердые растворы, синтез, выращивание, дифрактограмма, параметр решетки.

A.I. Pogodin¹, M.M. Luchynets¹, M.Y. Filep¹, O.P. Kokhan¹, I.P. Studenyak¹,
P. Kúš²

¹Uzhhorod National University, 88000, Uzhhorod, Voshyna Str., 54, Ukraine, e-mail: studenyak@dr.com

²Comenius University, Mlynska dolina, 84248, Bratislava, Slovakia

SYNTHESIS, GROWTH AND STRUCTURAL PROPERTIES OF $(\text{Cu}_{1-x}\text{Ag}_x)_7\text{GeSe}_5\text{I}$ SOLID SOLUTIONS

Purpose. The purpose of this work was synthesis and crystal growth, X-ray diffraction studies, investigating the compositional behavior of the lattice parameter and the density of $(\text{Cu}_{1-x}\text{Ag}_x)_7\text{GeSe}_5\text{I}$ solid solutions.

Methods. Single crystals of quaternary compounds with argyrodite structure $\text{Cu}_7\text{GeSe}_5\text{I}$, $\text{Ag}_7\text{GeSe}_5\text{I}$ and solid solutions on their basis $(\text{Cu}_{1-x}\text{Ag}_x)_7\text{GeSe}_5\text{I}$ with $x = 0; 0.25; 0.5; 0.75; 1$ were grown by direct crystallization ($\text{Cu}_7\text{GeSe}_5\text{I}$, $\text{Ag}_7\text{GeSe}_5\text{I}$) and zone crystallization ($(\text{Cu}_{1-x}\text{Ag}_x)_7\text{GeSe}_5\text{I}$) from the melt using a modified method. Structural studies were carried out by the methods of differential thermal analysis (chromel-alumel thermocouples, heating and cooling speed 700 K/h) and X-ray phase analysis (DRON 4-07, $\text{CuK}\alpha$ radiation, scan angle speed $2\theta - 0.02$ deg, exposure – 1 s).

Results. In order to establish near-optimal technological regimes for the growth of single crystals as both individual compounds of $\text{Cu}_7\text{GeSe}_5\text{I}$ and $\text{Ag}_7\text{GeSe}_5\text{I}$, and solid solutions on their basis $(\text{Cu}_{1-x}\text{Ag}_x)_7\text{GeSe}_5\text{I}$ they were investigated by the method of differential thermal analysis. The diffraction patterns of $\text{Cu}_7\text{GeSe}_5\text{I}$ and $\text{Ag}_7\text{GeSe}_5\text{I}$ compounds are indexed in a face-centered cubic lattice. The number and nature of the reflexes on diffractograms of solid solutions indicate that a continuous series of solid solutions is formed in the system. The compositional dependence of the lattice parameter was constructed, which is described by Vegard law. As the content of silver increases, a linear increase in the cubic lattice parameter and a nonlinear increase in density are observed.

Conclusions. Synthesis and growth of single crystals of $(\text{Cu}_{1-x}\text{Ag}_x)_7\text{GeSe}_5\text{I}$ solid solutions was performed. The growth was carried out by the methods of direct crystallization ($\text{Cu}_7\text{GeSe}_5\text{I}$, $\text{Ag}_7\text{GeSe}_5\text{I}$) and zone crystallization ($(\text{Cu}_{1-x}\text{Ag}_x)_7\text{GeSe}_5\text{I}$) from the melt using a modified method. According to the results of X-ray diffraction studies, it is established that in $\text{Cu}_7\text{GeSe}_5\text{I} - \text{Ag}_7\text{GeSe}_5\text{I}$ system a continuous series of solid solutions is formed. The compositional dependences of the lattice parameter and density are constructed. It was found out that with increasing silver content, a linear increase in the cubic lattice parameter and a nonlinear increase in density in $(\text{Cu}_{1-x}\text{Ag}_x)_7\text{GeSe}_5\text{I}$ solid solutions are observed.

Keywords: solid solutions, synthesis, growth, diffractogram, lattice parameter.

REFERENCES

- [1] Kuhs, W.F., Nitsche, R., Scheunemann, K. (1979), «The argyrodites – a new family of the tetrahedrally close-packed structures», Mater. Res. Bull., V. 14, pp. 241–248.
- [2] Nilges, T., Pfitzner, A. (2005), «A structural differentiation of quaternary copper argyrodites: Structure – property relations of high temperature ion conductors», Z. Kristallogr., V. 220, pp. 281–294.
- [3] Stasyuk, Yu.M., Kokhan, O.P., Panko, V.V., Kovach, S.K. (1999), «Preparation and some properties of $\text{Cu}_7\text{GeS}_5\text{I}$ and $\text{Cu}_7\text{GeSe}_5\text{I}$ compounds» [«Oderzhannia i deiaki vlastyvoli spoluk $\text{Cu}_7\text{GeS}_5\text{I}$ ta $\text{Cu}_7\text{GeSe}_5\text{I}$ »], Scientific Bulletin of the Uzhgorod University. Series Chemistry [Nauk. Visn. Uzhgorod. Univ. Ser. Him.], No 4, pp. 9–12.

- [4] Tomm, Y., Schorr, S., Fiechter, S. (2008), «Crystal growth of argyrodite-type phases $\text{Cu}_{8-x}\text{GeS}_{6-x}\text{I}_x$ and $\text{Cu}_{8-x}\text{GeSe}_{6-x}\text{I}_x$ ($0 \ll x \ll 0.8$)», *J. Cryst. Growth.*, V. 310, pp. 2215–2221.
- [5] Studenyak, I.P., Kokhan, O.P., Kranjčec, M., Bilanchuk, V.V., Panko, V.V. (2007), «Influence of S→Se substitution on chemical and physical properties of $\text{Cu}_7\text{Ge}(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_5\text{I}$ superionic solid solutions», *J. Phys. Chem. Solids*, V. 68, pp. 1881–1884.
- [6] Studenyak, I.P., Bilanchuk, V.V., Kokhan, O.P., Stasyuk, Yu.M., Orliukas, A.F., Kezionis, A., Kazakevicius, E., Salkus, T. (2009), «Electrical conductivity, electrochemical and optical properties of $\text{Cu}_7\text{GeS}_5\text{I}$ - $\text{Cu}_7\text{GeSe}_5\text{I}$ superionic solid solutions», *Lit. J. Phys.*, V. 49, N 2, pp. 203–208.
- [7] Studenyak, I.P., Kranjčec, M., Bilanchuk, V. V., Kokhan, O.P., Orliukas, A.F., Kazakevicius, E., Kezionis, A., Salkus, T. (2009), «Temperature variation of electrical conductivity and absorption edge in $\text{Cu}_7\text{GeSe}_5\text{I}$ advanced superionic conductor», *J. Phys. Chem. Solids*, V. 70, pp. 1478–1481.
- [8] Studenyak, I.P., Kranjčec, M., Bilanchuk, V. V., Kokhan, O.P., Orliukas, A.F., Kezionis, A., Kazakevicius, E., Salkus, T. (2010), «Temperature and compositional behaviour of electrical conductivity and optical absorption edge in $\text{Cu}_7\text{Ge}(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_5\text{I}$ mixed superionic crystals», *Solid State Ionics*, V. 181, pp. 1596–1600.
- [9] Laqibi, M., Cros, B., Peytavin, S., Ribes, M. (1987), «New silver superionic conductors $\text{Ag}_7\text{XY}_5\text{Z}$ ($X = \text{Si, Ge, Sn}$; $Y = \text{S, Se}$; $Z = \text{Cl, Br, I}$) – synthesis and electrical properties», *Solid State Ionics*, V. 23, pp. 21–26.
- [10] Zerouale, A., Cros, B., Deroide, B., Ribes, M. (1988), «Electrical properties of $\text{Ag}_7\text{GeSe}_5\text{I}$ », *Solid State Ionics*, V. 28–30, pp. 1317–1318.
- [11] Belin, R., Zerouale, A., Pradel, A., Ribes, M. (2001), «Ion dynamics in the argyrodite compound $\text{Ag}_7\text{GeSe}_5\text{I}$: non-Arrhenius behavior and complete conductivity spectra», *Solid State Ionics*, V. 143, pp. 445–455.
- [12] Belin, R., Aldon, L., Zerouale, A., Belin, C., Ribes, M. (2001), «Crystal structure of the non-stoichiometric argyrodite compound $\text{Ag}_{7-x}\text{GeSe}_5\text{I}_{1-x}$ ($x = 0.31$). A highly disordered silver superionic conducting material», *Solid State Sciences*, V. 3, pp. 251–265.
- [13] Rietveld, H.M. (1969), «A Profile Refinement Method for Nuclear and Magnetic Structures», *J. Appl. Crystallogr.*, V. 2, pp. 65–71.
- [14] McCusker, L.B., Von Dreele, R.B., Cox, D.E., Louër, D., Scardi, P. (1999), «Rietveld refinement guidelines», *J. Appl. Crystallogr.*, V. 32, pp. 36–50.
- [15] Urusov, V.S. (1987), *Theoretical Crystal Chemistry [Teoreticheskaia krystallokhymia]*, Nauka, Moscow, 275 p.