

УДК

DOI <https://doi.org/10.32782/pcsd-2021-2-4>

**Іван ОЛЕКСЕЮК**

доктор хімічних наук, професор, професор кафедри хімії та технологій, Волинський національний університет імені Лесі Українки, просп. Волі, 13, м. Луцьк, Волинська обл., Україна, 43025

**ORCID:** 0000-0001-7206-4351

**Юрій КОГУТ**

кандидат хімічних наук, старший лаборант кафедри хімії та технологій, Волинський національний університет імені Лесі Українки, просп. Волі, 13, м. Луцьк, Волинська обл., Україна, 43025

**ORCID:** 0000-0002-7076-5549

**Людмила ПІСКАЧ**

кандидат хімічних наук, професор, професор кафедри хімії та технологій, Волинський національний університет імені Лесі Українки, просп. Волі, 13, м. Луцьк, Волинська обл., Україна, 43025

**ORCID:** 0000-0003-3117-4006

**Бібліографічний опис статті:** Олексюк, І., Когут, Ю., Піскач, Л. (2021). Області склоутворення та термічні параметри стекол у системах  $Ag_2Se-Zn(Cd,Hg)Se-GeSe_2$ . *Проблеми хімії та сталого розвитку*, 2, 19–25, doi: <https://doi.org/10.32782/pcsd-2021-2-4>

**ОБЛАСТІ СКЛОУТВОРЕННЯ ТА ТЕРМІЧНІ ПАРАМЕТРИ СТЕКОЛ  
У СИСТЕМАХ  $Ag_2Se-Zn(Cd,Hg)Se-GeSe_2$**

Методом рентгенофазового аналізу встановлено області склоутворення у квазіпотрійних системах  $Ag_2Se-(Zn, Cd, Hg)Se-GeSe_2$ . Максимальний вміст модифікатора  $ZnSe$ , який вдалося ввести при збереженні склоподібного стану, становить 10 мол.%, а відповідних показник для  $CdSe$  складає 12 мол.%. Найбільша область існування скла є у ртутній-вмісній системі, де вона перетинає весь концентраційний трикутник. Мінімальний вміст склоутворювача  $GeSe_2$  складає 43 мол.%. Термічні властивості стекол охарактеризовано температурами склування, кристалізації та плавлення закриталізованого сплаву. Для стекол ртутній-вмісної системи показана залежність термічних параметрів від полів первинної та вторинної кристалізації відповідних рівноважних складів.

**Ключові слова:** халькогенідні стекла, квазіпотрійні системи, характеристичні температури.

**Ivan OLEKSEYUK**

Doctor of Chemical Sciences, Professor, Professor at the Department of Chemistry and Technology, Lesya Ukrainka Volyn National University, 13 Voli ave., Lutsk, Volyn region, Ukraine, 43025

**ORCID:** 0000-0001-7206-4351

**Yuri KOGUT**

PhD in Chemistry, Head of Laboratory at the Department of Chemistry and Technology, Lesya Ukrainka Volyn National University, 13 Voli ave., Lutsk, Volyn region, Ukraine, 43025

**ORCID:** 0000-0002-7076-5549

**Lyudmyla PISKACH**

PhD in Chemistry, Professor, Professor at the Department of Chemistry and Technology, Lesya Ukrainka Volyn National University, 13 Voli ave., Lutsk, Volyn region, Ukraine, 43025

**ORCID:** 0000-0003-3117-4006

**To cite this article:** Olekseyuk, I., Kogut, Y. & Piskach, L. (2021). Oblasti skloutvorennia ta termichni parametry stekol u systemakh  $Ag_2Se-Zn(Cd,Hg)Se-GeSe_2$  [Glass-formation regions and thermal parameters of the glasses in the  $Ag_2Se-Zn(Cd,Hg)Se-GeSe_2$  systems]. *Problems of Chemistry and Sustainable Development*, 2, 19–25, doi: <https://doi.org/10.32782/pcsd-2021-2-4>

## GLASS-FORMATION REGIONS AND THERMAL PARAMETERS OF THE GLASSES IN THE $\text{Ag}_2\text{Se-Zn(Cd,Hg)Se-GeSe}_2$ SYSTEMS

The glass-formation regions in the quasi-ternary systems  $\text{Ag}_2\text{Se-(Zn, Cd, Hg)Se-GeSe}_2$  were determined using the XRD data. The maximum content of the modifier  $\text{ZnSe}$  that could be introduced while preserving the glassy state is 10 mol.%, the respective value for  $\text{CdSe}$  is 12 mol.%. The largest region of the existence of glasses is observed in the mercury-containing system where it crosses the entire concentration triangle. The minimum content of the glass-forming component  $\text{GeSe}_2$  is 43 mol.%. Thermal properties of the glasses were characterized by the glass transition temperature, the crystallization temperature and the melting point of the crystallized alloy. The relationship of the thermal parameters and the fields of the primary and secondary crystallization of the respective equilibrium compositions was illustrated for the glasses of the mercury-containing system.

**Key words:** chalcogenide glasses, quasi-ternary systems, characteristic temperatures.

### 1. Вступ

Складні халькогенідні напівпровідникові стекла (ХНС) широко використовуються в багатьох галузях оптики та електроніки [1] завдяки високій прозорості в ІЧ області спектра. Одним із шляхів розширення корисних інтервалів та просування у нові області є легування матеріалів. Наприклад, ХНС із низькими енергіями фононів при легуванні рідкісноземельними іонами можуть бути ефективними матеріалами матриць для оптоволоконних підсилювачів та ІЧ лазерів [2].

Германій селенід є ефективним склоутворювачем, що привернув увагу як матриця функціональних мембран для іоно-селективної потенціометрії, особливо для іонів важких металів [3]. Стекла мають вищу хімічну стійкість у корозійних середовищах і кращу селективність у присутності перешкоджаючих іонів, ніж відповідні кристалічні електроди.

Пропоноване дослідження областей склоутворення є першим етапом вивчення властивостей багатокомпонентних стеклок на основі  $\text{GeSe}_2$ , модифікованих одночасно селенідами аргентуму і елементів II-б групи Періодичної системи.

Дослідження фазових рівноваг у системі  $\text{Ag}_2\text{Se-ZnSe-GeSe}_2$  [4] не виявило потрібних чи тетрарних цинк-вмісних сполук. У системі  $\text{Ag}_2\text{Se-CdSe-GeSe}_2$ , крім відомих тернарних сполук  $\text{Ag}_8\text{GeSe}_6$  та  $\text{Cd}_4\text{GeSe}_6$  [5], було знайдено тетрарні  $\text{Ag}_2\text{CdGe}_2\text{Se}_6$  і  $\text{Ag}_2\text{CdGeSe}_4$  [4]. Тернарну сполуку  $\text{Hg}_2\text{GeSe}_4$  було знайдено у дослідженні [6]. Систему  $\text{Ag}_2\text{Se-HgSe-GeSe}_2$  детально досліджували у роботі [7]. Було відкрито сполуку приблизного складу  $\text{Ag}_{1,4}\text{Hg}_{1,3}\text{GeSe}_6$ , а також чотири області твердих розчинів на перерізі  $\text{Ag}_8\text{GeSe}_6$ - $\text{Hg}_4\text{GeSe}_6$ . Їх протяжність виражається складами  $\text{Ag}_{7,12-6,32}\text{Hg}_{0,44-0,82}\text{GeSe}_6$ ,  $\text{Ag}_{6,06-4,00}\text{Hg}_{0,96-2,00}\text{GeSe}_6$ ,  $\text{Ag}_{3,4}\text{Hg}_{2,3}\text{GeSe}_6$ ,  $\text{Ag}_{2,24-2,00}\text{Hg}_{2,88-3,00}\text{GeSe}_6$ .

Тетрарну сполуку  $\text{Ag}_2\text{HgGeSe}_4$ , про яку повідомляли в [8], не спостерігали.

Дослідження склоутворення у квазібінарній системі  $\text{HgSe-GeSe}_2$  виявило велику область існування стеклок – від 50 до 100 мол.%  $\text{GeSe}_2$  [9]. Ці стекла проявляють ефект оптичного затемнення і є перспективними матеріалами для приладів оптичного запису інформації. У роботі [10] було показано, що додавання  $\text{Cu}_2\text{Se}$  (максимальний вміст 6 мол.%) приводить до значного збільшення фотопровідності стеклок  $\text{HgSe-GeSe}_2$ , що дозволяє їх використання як матеріали для фотодетекторів. Очікується, що модифікація цих стеклок селенідом срібла – аналогом  $\text{Cu}_2\text{Se}$  – розширить область склоутворення і дозволить таким чином керувати властивостями стеклок у більш широкому інтервалі. Крім того, стекла на основі халькогенідів срібла можуть володіти іонною провідністю за рахунок іонів  $\text{Ag}^+$ , роблячи їх перспективною основою розробки нових матеріалів. У деяких потрібних  $\text{Ag}$ - і  $\text{Ge}$ -вмісних халькогенідних стеклах провідність майже повністю визначається іонним транспортом, а число іонного переносу близьке до одиниці [11].

Дані про склоутворення і властивості стеклок у системі  $\text{Cd-Ge-Se}$  описані у роботі [12]. Було знайдено, що скло у системі  $\text{CdSe-GeSe}_2$  існує у невеликому інтервалі концентрацій, що не перевищує декількох мол.%. Подібна картина характерна і для системи  $\text{ZnSe-GeSe}_2$  [13]. Попередні дослідження системи  $\text{Ag}_2\text{Se-GeSe}_2$  [14] вказують, що область склоутворення є невеликою і розташована біля подвійної евтектики при 57 мол.%  $\text{GeSe}_2$ .

### 2. Експериментальна частина

Склоподібні сплави досліджуваних систем синтезували з високочистих елементів (принаймні 99.99 мас.% основного компонента) і попередньо синтезованого  $\text{HgSe}$  для

ртуть-вмісної системи. Сплави нагрівали до 1270 К зі швидкістю 40-50 К/год, витримували 10 год для гомогенізації розплаву і гартували у насичений водний розчин хлориду натрію. Швидкість охолодження при гартуванні оцінюється як  $\geq 200$  К/с [15]. Отримані стекла є злитками чорного кольору з характерним блиском. Сплави вивчали порошковою рентгенодифракцією (дифрактометр ДРОН 4-13, інтервал  $2\theta$  10–60°, витримка 3с). Для визначення характеристичних температур проводили ДТА (дериватограф системи Paulik-Paulik-Erdey, швидкість нагрівання 10 К/хв).

### 3. Результати та обговорення

Результати визначення областей склоутворення у квазіпотрійних системах  $\text{Ag}_2\text{Se}-\text{Zn}(\text{Cd}, \text{Hg})\text{Se}-\text{GeSe}_2$  представлені на рис. 1. Область склоутворення на обмежувчій стороні  $\text{Ag}_2\text{Se}-\text{GeSe}_2$  розташована в інтервалі 53–56 мол.%  $\text{GeSe}_2$ . Максимальна кількість цинк чи кадмій селеніду, який вдалося ввести у скло, становить 10 мол.%  $\text{ZnSe}$  або 12 мол.%  $\text{CdSe}$ . Максимальний вміст  $\text{GeSe}_2$  складає 63 мол.% (при 4-6 мол.%  $\text{ZnSe}$ ), або 62 мол.% (при 8 мол.%  $\text{CdSe}$ ). При цих концентраціях  $\text{ZnSe}$  чи  $\text{CdSe}$  області склоутворення локалізовані біля подвійних чи потрійних евтектик на відповідних рівноважних діаграмах стану.

Збільшення ковалентної складової хімічного зв'язку в ряду  $\text{ZnSe} \rightarrow \text{CdSe} \rightarrow \text{HgSe}$  є основним чинником існування значно більшої області склоутворення у системі  $\text{Ag}_2\text{Se}-\text{HgSe}-\text{GeSe}_2$  (Fig. 1). Область склоутворення перетинає весь концентраційний трикутник при вмісті 53–56 мол.%  $\text{GeSe}_2$ . Мінімальний вміст склоутворюючого компонента складає 43 мол.%  $\text{GeSe}_2$ . При концентрації  $\text{GeSe}_2$  понад 80 мол.% область склоутворення звужується біля сторони  $\text{HgSe}-\text{GeSe}_2$ , і вміст модифікатора  $\text{Ag}_2\text{Se}$  не перевищує 3 мол.%.

Для одержаних стекел було визначено характеристичні температури розм'якшення ( $T_g$ ), кристалізації ( $T_c$ )

і плавлення ( $T_m$ ) закристилізованих сплавів. Використовуючи ці дані, розраховано приведені температури склування. Результати представлені у табл. 1-3.

Температури склування  $\text{ZnSe}$ - і  $\text{CdSe}$ -вмісних стекел лежать у невеликому інтервалі ( $526 \pm 8$  К), імовірно тому, що самі області склоутворення досить невеликі. Розглядаючи склоутворення досить невеликі. Розглядаючи стекла з  $\text{HgSe}$ , бачимо значно ширше розходження величин  $T_g$  і  $T_c$ . Залежності  $T_g$  і  $T_c$  від концентрації  $\text{HgSe}$  показано на рис. 2 для сталої концентрації 5 мол.%  $\text{Ag}_2\text{Se}$  і на рис. 3 для ізоконцентрати 50 мол.%  $\text{GeSe}_2$ . У випадку кількох ефектів кристалізації графік побудований за найнижчою  $T_c$ . Біля бічної сторони

- - glassy alloys
- ◐ - glass and crystals
- - crystalline alloys

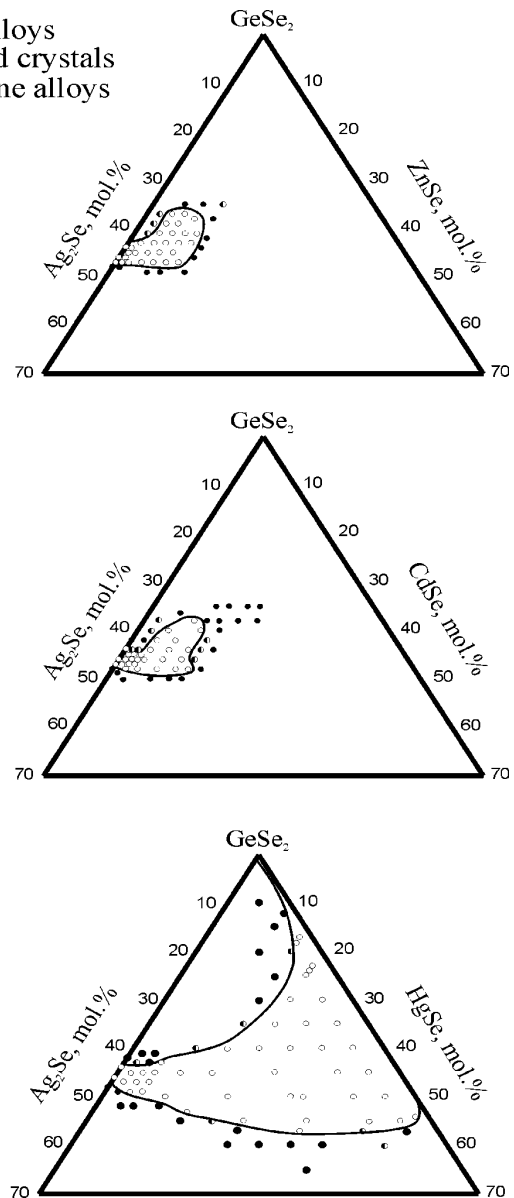


Рис. 1. Области склоутворення у системах  $\text{Ag}_2\text{Se}-\text{Zn}(\text{Cd}, \text{Hg})\text{Se}-\text{GeSe}_2$

HgSe–GeSe<sub>2</sub> температура склування поступово зменшується з ростом вмісту HgSe і має мінімум біля 45-50 мол.% HgSe. Значення T<sub>c</sub> теж зменшуються, але меншою мірою.

Всередині концентраційного трикутника графіки T<sub>g</sub> розбиваються на декілька майже плоских ділянок (рис. 3): 528±5 К для вмісту HgSe до 20-25 мол.%, 495±5 К в інтервалі вмісту HgSe 25–40 мол.% (включаючи зразок з найвищою концентрацією HgSe 52 мол.%) і чіткий мінімум T<sub>g</sub> біля 45-50 мол.% HgSe. Зміни T<sub>c</sub> не є чітко вираженими.

Наведені дані показують, що температури розм'якшення сплавів лежать у типовому

для халькогенідних стекел інтервалі. Інтервал розм'якшення (T<sub>c</sub>–T<sub>g</sub>) має тенденцію до збільшення при збільшенні вмісту модифікаторів, що є особливо наочним у ртуть-вмісній системі. Цей інтервал складає приблизно 85-100 К у кадмій-і цинк-вмісній системах, в той час як для сплавів біля мінімуму T<sub>g</sub> у ртуть-вмісній системі він перевищує 130 К. Застосовуючи критерій Каузмана [16], бачимо, що стекла цих систем мають підвищену здатність до кристалізації, а тому можуть бути отримані у склоподібній формі лише при гартуванні з підвищених температур. Справді, отримання складів біля германій диселеніду у склоподібному стані часто потребувало декількох спроб.

Таблиця 1

Склади і характеристичні температури скляних сплавів квазіпотрійної системи Ag<sub>2</sub>Se–ZnSe–GeSe<sub>2</sub>

№	Склад, мол.%			T <sub>g</sub> , К	T <sub>c</sub> , К	T <sub>m</sub> , К	T <sub>gr</sub>
	Ag <sub>2</sub> Se	ZnSe	GeSe <sub>2</sub>				
1-1a	47	–	53	528	603, 627	859	0.61
1-7	45	2	53	520	612	856	0.61
1-8	43	2	55	526	624, 640	859	0.61
1-9	41	2	57	528	585, 622	859	0.61
1-11	43	4	53	523	610	851	0.61
1-12	41	4	55	527	621	851	0.62
1-13	39	4	57	530	619	850	0.62
1-23	37	4	59	526	617	858	0.61
1-24	35	4	61	522	616	850	0.61
1-41	33	4	63	533	615	867	0.61
1-19	41	6	53	526	615	853	0.62
1-20	39	6	55	526	607	849	0.62
1-21	37	6	57	526	617	850	0.62
1-22	35	6	59	519	620, 667	850	0.61
1-25	33	6	61	527	612, 670	842	0.63
1-40	31	6	63	526	610	858	0.61
1-28	37	8	55	523	605	852	0.61
1-27	35	8	57	526	603	846	0.62
1-51	28.5	9.5	62	526	603	878	0.60

Таблиця 2

Склади і характеристичні температури скляних сплавів квазіпотрійної системи Ag<sub>2</sub>Se–CdSe–GeSe<sub>2</sub>

№	Склад, мол.%			T <sub>g</sub> , К	T <sub>c</sub> , К	T <sub>m</sub> , К	T <sub>gr</sub>
	Ag <sub>2</sub> Se	CdSe	GeSe <sub>2</sub>				
2-9	45	2	53	526	623	852	0.62
2-12	42	3	55	525	622	855	0.61
2-6	42	4	54	534	624	869	0.61
2-7	40	4	56	526	620	860	0.61
2-36	35	5	60	527	623	863	0.61
2-22	41	7	52	527	622	863	0.61
2-21	39	7	54	526	624	860	0.61
2-20	37	7	56	525	624	858	0.61
2-37	30	8	62	526	617, 669	867	0.61
2-25	38	10	52	531	622, 628	861	0.62
2-24	36	10	54	527	623	861	0.61

Таблиця 3

Склади і характеристичні температури скляних сплавів квазіпотрійної системи  $Ag_2Se-HgSe-GeSe_2$

№	Склад, мол.%			$T_g$ , К	$T_c$ , К	$T_m$ , К	$T_{gr}$
	$Ag_2Se$	$HgSe$	$GeSe_2$				
3-61	2	15	83	552	639	962	0.57
3-71	2	52	46	500	608	852	0.59
3-46	3	20	77	543	636, 726	939	0.58
3-45	4	20	76	544	634, 715	943	0.58
3-4	5	20	75	527	640	938	0.56
3-5	5	25	70	526	648, 730	922	0.57
3-6	5	30	65	503	641, 728	920	0.55
3-7	5	35	60	493	626	888	0.56
3-8	5	40	55	492	613	876	0.56
3-9	5	45	50	466	604	855	0.55
3-10	5	50	45	469	603	841	0.56
3-13	10	30	60	492	629	895	0.55
3-41	10	45	45	470	606, 672	848	0.55
3-69	12	45	43	469	600, 648	850	0.55
3-43	15	25	60	527	630	886	0.59
3-65	18	32	50	495	596	863	0.57
3-49	20	15	65	526	618	893	0.59
3-42	20	25	55	527	607, 690	871	0.61
3-39	20	35	45	498	607, 633	849	0.59
3-50	25	15	60	526	619	875	0.60
3-29	30	10	60	527	625, 632	869	0.61
3-38	30	25	45	494	602, 645	863	0.57
3-52	35	10	55	527	612	866	0.61
3-64	35	20	45	492	602	847	0.58
3-63	38	15	47	504	604	866	0.58
3-30	40	10	50	528	589, 608, 613	861	0.61
3-36	43	6	51	528	626	861	0.61
3-35	45	4	51	533	620	861	0.62

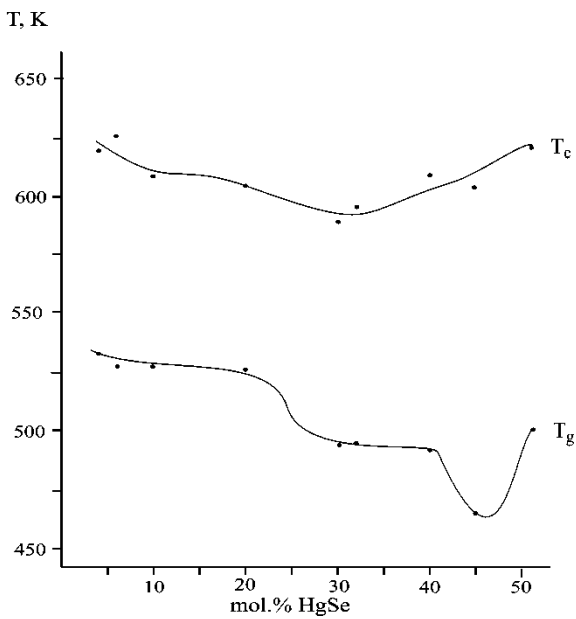


Рис. 2. Залежності  $T_g$  і  $T_c$  від вмісту  $HgSe$  (ізоконцентра  $Ag_2Se$  5 мол.%, крім крайніх правого і лівого зразків, для яких 2 мол.%).

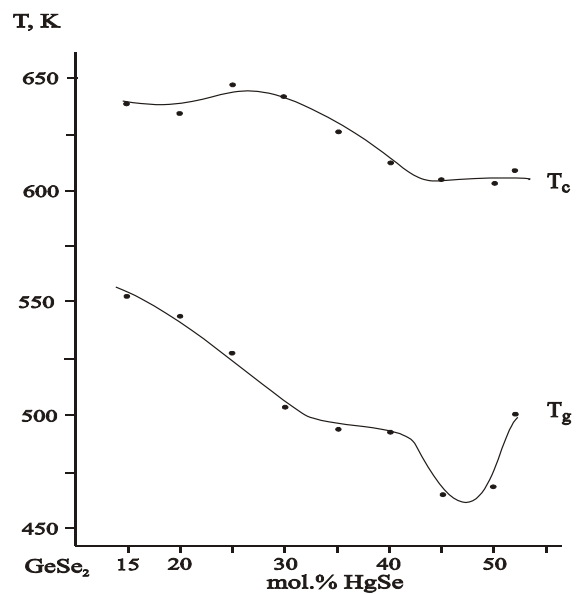


Рис. 3. Залежності  $T_g$  і  $T_c$  від вмісту  $HgSe$  (ізоконцентра  $GeSe_2$  50 мол.%, крім крайнього правого зразка, для якого 46 мол.%).

#### 4. Висновки

Встановлено області склоутворення у квазіпотрійних системах  $\text{Ag}_2\text{Se}-(\text{Zn}, \text{Cd}, \text{Hg})\text{Se}-\text{GeSe}_2$ . Найбільша область склоутворення спостерігається у меркурій-вмісній

системі. Термічні властивості стекел охарактеризовано температурами склування, кристалізації та плавлення закристалізованого сплаву. Стекла цих систем мають високу схильність до кристалізації.

#### ЛІТЕРАТУРА:

1. Виноградова Г.С. Стеклообразование и фазовые равновесия в халькогенидных системах. Москва : Наука, 1984. 238 с.
2. Abe K., Takebe H., Morinaga K. Preparation and properties of Ge–Ga–S glasses for laser hosts. *J. Non-Cryst. Solids*. 1997. № 212. P. 143-150.
3. Vlassov Yu.G., Legin A.V., Rudnitskaya A.M. Electronic tongues: new analytical perspective for chemical sensors. *J. Anal. Chem.* 1997. № 528. P. 758-762.
4. Parasyuk O.V., Olekseyuk I.D., Piskach L.V., Romanyuk Ya.E. Phase equilibria in the quasiternary systems  $\text{A}^{\text{I}}_2\text{X}-\text{B}^{\text{II}}\text{X}-\text{C}^{\text{IV}}\text{X}_2$  ( $\text{A}^{\text{I}}-\text{Cu}, \text{Ag}$ ;  $\text{B}^{\text{II}}-\text{Zn}, \text{Cd}, \text{Hg}$ ;  $\text{C}^{\text{IV}}-\text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}$ ;  $\text{X}-\text{S}, \text{Se}, \text{Te}$ ), 6<sup>th</sup> Int'l Conf. "Phase Diagrams in Materials Science", Abstract, Kyiv, 2001, p.40.
5. Quenez P., Gorochov O. Preparation et proprietes de monocristaux de  $\text{Cd}_4\text{GeSe}_6$ . *J. Crystal Growth*. 1974. № 26. P. 55-58.
6. Мотря С.Ф., Ворошилов Ю.В., Поторий М.В., Семрад Е.Е. Фазовые равновесия в системах  $\text{Ge}(\text{Sn})\text{Se}_2-\text{HgSe}$ . *Укр. Хим. Журн.* 1986. № 52. С. 807-809.
7. O.V. Parasyuk, L.D. Gulay, Ya.E. Romanyuk, I.D. Olekseyuk, L.V. Piskach. The  $\text{Ag}_2\text{Se}-\text{HgSe}-\text{GeSe}_2$  system and crystal structures of the compounds. *J. Alloys Comp.* 2003. № 351. P. 135-144.
8. H. Haueseler, M. Himmrich. Die Kristallstruktur von silbergermaniumselenid  $\text{Ag}_2\text{HgGeSe}_4$ . *Z. Naturforsch. B.* 1989. № 44. P. 1035-1037.
9. I.D. Olekseyuk, V.V. Bozhko, O.V. Parasyuk, V.V. Galyan, I.I. Petrus', Glass formation and Properties of Glasses of the Quasi-ternary  $\text{Zn}(\text{Cd}, \text{Hg})\text{Se}-\text{Ga}_2\text{Se}_3-\text{SnSe}_2$  System. *Functional Materials*. 1999. № 6. P. 550-554.
10. Галян В.В. Вплив модифікаторів ( $\text{HgSe}, \text{Cu}_2\text{Se}$ ) на фізичні властивості склоподібного диселеніду германію : автореф. дис. ... канд. фіз.-мат. наук., Волинський держ. ун-т, Луцьк, 2003. 21 с.
11. Robinel E., Kone A., Duclot M.J., Souquet J.L. Silver sulfide based glasses (II). Electrochemical properties of  $\text{GeS}_2-\text{Ag}_2\text{S}-\text{AgI}$  glasses: transference number measurement and redox stability range. *J. Non-Cryst. Solids*. 1983. № 57. P. 59.
12. Ivanova Z.G., Vassilev V.S., Boycheva S.V., Kirov N. Topological transition and rigidity percolation in Ge–Se(S)–Cd glasses. *J. Non-Cryst. Solids*. 1998. № 232/234. P. 274-277.
13. Олексеюк І.Д., Парасюк О.В., Божко В.В., Галян В.В., Петрусь І.І. Склоутворення в квазіпотрійних системах  $(\text{Zn}, \text{Cd}, \text{Hg})\text{Se}-\text{Ga}_2\text{Se}_3-\text{GeSe}_2$ . *Наукові записки Рівненського педінституту*. 1997. № 3. С. 148-152.
14. Горгут Г.П. Фазові рівноваги і властивості проміжних фаз у системах  $\text{Ag}_2\text{X}-\text{Ga}_2\text{X}_3-\text{GeX}_2$  ( $\text{X}-\text{S}, \text{Se}$ ) : автореф. дис. ... канд. хім. наук. Львівський нац. ун-т. Львів, 2002. 20 с.
15. Штец П.П., Губин В.М., Биланич В.С., Якимчук М.Н., Туряниця І.Д. Получение и свойства сложных полупроводников. Київ: УМК ВО, 1991. 132 с.
16. Kauzmann W. The Nature of the Glassy State and the Behavior of Liquids at Low Temperatures. *Chem. Rev.* 1948. № 13. P. 219-256.

#### REFERENCES:

1. Vinogradova, G.S. (1984) *Stekloobrazovaniye i fazovyye ravnovesiya v khalkogenidnykh sistemakh [Glass-formation and Phase Equilibria in Chalcogenide Systems]*. Moscow, Nauka. 238 p. [in Russian]
2. Abe, K., Takebe, H., Morinaga, K. (1997) Preparation and properties of Ge–Ga–S glasses for laser hosts. *J. Non-Cryst. Solids*, 212, 143–150.
3. Vlassov, Yu.G., Legin, A.V., Rudnitskaya, A.M. (1997) Electronic tongues: new analytical perspective for chemical sensors. *J. Anal. Chem.*, 528, 758-762.
4. Parasyuk, O.V., Olekseyuk, I.D., Piskach, L.V., Romanyuk, Ya.E. (2001) Phase equilibria in the quasiternary systems  $\text{A}^{\text{I}}_2\text{X}-\text{B}^{\text{II}}\text{X}-\text{C}^{\text{IV}}\text{X}_2$  ( $\text{A}^{\text{I}}-\text{Cu}, \text{Ag}$ ;  $\text{B}^{\text{II}}-\text{Zn}, \text{Cd}, \text{Hg}$ ;  $\text{C}^{\text{IV}}-\text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}$ ;  $\text{X}-\text{S}, \text{Se}, \text{Te}$ ), 6<sup>th</sup> Int'l Conf. Phase Diagrams in Materials Science, Abstract, Kyiv.
5. Quenez, P., Gorochov, O. (1974) Preparation et proprietes de monocristaux de  $\text{Cd}_4\text{GeSe}_6$ . *J. Crystal Growth*, 26, 55–58.

6. Motrya, S.F., Voroshilov, Yu.V., Potorij, M.V., Semrad E.E. (1986) Fazovyie ravnovesiya v sistemakh Ge(Sn)Se<sub>2</sub>-HgSe [Phase equilibria in the Ge(Sn)Se<sub>2</sub>-HgSe systems]. *Ukr. Khim. Zhurnal – Ukrainian Chemical Journal*, 52, 807-809 [in Russian]
7. Parasyuk, O.V., Gulay, L.D., Romanyuk, Ya.E., Olekseyuk, I.D., Piskach, L.V. (2003) The Ag<sub>2</sub>Se-HgSe-GeSe<sub>2</sub> system and crystal structures of the compounds. *J. Alloys Comp.*, 351, 135-144 [in English].
8. Haueseler, H., Himmrich, M. (1989) Die Kristallstruktur von silbergermaniumselenid Ag<sub>2</sub>HgGeSe<sub>4</sub>. *Z. Naturforsch. B*, 44, 1035-1037 [in German].
9. Olekseyuk, I.D., Bozhko, V.V., Parasyuk, O.V., Galyan, V.V., Petrus', I.I. (1999) Glass formation and Properties of Glasses of the Quasi-ternary Zn(Cd,Hg)Se-Ga<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>-SnSe<sub>2</sub> System. *Functional Materials*, No. 6, P. 550-554 [in English].
10. Halyan, V.V. (2003) Vplyv modyfikatoriv (HgSe, Cu<sub>2</sub>Se) na fizychni vlastyvoli sklopodibnogo dyselenidu germaniyu [Effect of modifiers (HgSe, Cu<sub>2</sub>Se) on the physical properties of glassy germanium diselenide]. *Ph.D. Thesis*, Volyn State University, Lutsk [in Ukrainian].
11. Robinel, E., Kone, A., Duclot, M.J., Souquet, J.L. (1983) Silver sulfide based glasses (II). Electrochemical properties of GeS<sub>2</sub>-Ag<sub>2</sub>S-AgI glasses: transference number measurement and redox stability range. *J. Non-Cryst. Solids*, No. 57, P. 59. [in English].
12. Ivanova, Z.G., Vassilev, V.S., Boycheva, S.V., Kirov, N. (1998) Topological transition and rigidity percolation in Ge-Se(S)-Cd glasses. *J. Non-Cryst. Solids*, No. 232/234, 274-277. [in English].
13. Olekseyuk, I.D., Parasyuk, O.V., Bozhko, V.V., Halyan, V.V., Petrus' I.I. (1997) Skloutvorenniya v kvazipotriynykh sistemakh (Zn, Cd, Hg)Se-Ga<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>-GeSe<sub>2</sub> [Glass formation in the quasi-ternary systems Zn, Cd, Hg)Se-Ga<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>-GeSe<sub>2</sub>]. *Naukovi Zapysky Rivnenskogo Pedinstitutu – Scientific notes of Rivne Pedagogical Institute*, 3, 158. [in Ukrainian].
14. Gorgut, G.P. (2002) Fazovi rivnovagy i vlastyvoli promizhnykh faz u sistemakh Ag<sub>2</sub>X - Ga<sub>2</sub>X<sub>3</sub> - GeX<sub>2</sub> (X - S, Se) [Phase equilibria and properties of intermediate phases in the Ag<sub>2</sub>X - Ga<sub>2</sub>X<sub>3</sub> - GeX<sub>2</sub> (X - S, Se) systems]. *Ph.D. Thesis*, Lviv National University, Lviv [in Ukrainian].
15. Shtetz, P.P., Gubin, V.M., Bilanych, V.S., Yakymchuk, M.N., Turianytsya, I.D. (1991) *Polucheniye i svoystva slozhnykh poluprovodnikov [Obtaining and Properties of Complex Semiconductors]*. Kyiv, UMK VO. [in Russian].
16. Kauzmann, W. (1948) The Nature of the Glassy State and the Behavior of Liquids at Low Temperatures. *Chem. Rev.*, 13, 219-256 [in English].