

систем получен ряд твердых растворов на основе двойных фосфатов щелочных металлов и индия:  $M^I In_{1-x} M^{III}_x P_2 O_7$ ,  $Na_7 (In_{1-x} M^{III}_x P_2 O_7)_4 PO_4$  и  $M^I_3 In_{2-x} M^{III}_x (PO_4)_3$  ( $M^I = Li, Na, K$ ;  $M^{III} = Cr, Fe, Mn$ ). Синтез соединений проводили в системах  $M_2 O - P_2 O_5 - In_2 O_3 - M^{III}_2 O_3$  с широким диапазоном соотношений  $In_2 O_3 / M^{III}_2 O_3$ . Полученные кристаллические фазы анализировали и изучали методами химического анализа и физико-химическими методами. Показано, что в случае замещения индия на хром или железо образуются непрерывные твердые растворы на всем промежутке исходных соотношений  $In_2 O_3 / M^{III}_2 O_3$ . При замещении индия на марганец его растворимость в твердых растворах ограничена до 0,12 % молярных. Также установлено, что хром, железо и марганец входят в состав кристаллов в степени окисления 3+. Исключение составляют только соединения  $Na_3 In_{2-x} Mn_x (PO_4)_3$ , в которых не зафиксирован  $Mn^{3+}$ .

**Ключевые слова:** твердые растворы, фосфаты, раствор-расплав, кристаллизация, высокотемпературная электропроводность.

**Slobodyanyk Mikola, Nagorny Pavlo, Boiko Roman, Lavryk Ruslan, Zaslavskiy Olexandr, Savchenko Dmitro, Petrenko Olga. Synthesis and Investigation of Solid Solutions Based on Double Phosphates of Alkaline Metals and Indium.** Solid state solutions based on double phosphates of alkaline metals and indium  $M^I In_{1-x} M^{III}_x P_2 O_7$ ,  $Na_7 (In_{1-x} M^{III}_x P_2 O_7)_4 PO_4$ ,  $M^I_3 In_{2-x} M^{III}_x (PO_4)_3$  ( $M^I = Li, Na, K$ ;  $M^{III} = Cr, Fe, Mn$ ) were synthesized from melts of phosphates systems by spontaneous crystallization technique. Synthesis of compounds was carried out in  $M_2 O - P_2 O_5 - In_2 O_3 - M^{III}_2 O_3$  systems with wide range of initial ratio  $In_2 O_3 / M^{III}_2 O_3$ . Obtained crystalline phases have been analyzed by chemical analysis and investigated by physical and chemical methods. It is shown that continuous solid solutions are formed throughout the interval of initial ratio  $In_2 O_3 / M^{III}_2 O_3$  in a case of substitution of indium on chromium or iron. Solubility of manganese is limited to 0,12 molar percent. It was also determined that ions of chromium, iron and manganese are included into solid solutions in oxidation state 3+ with the exception of  $Na_3 In_{2-x} Mn_x (PO_4)_3$ .

**Key words:** Solid Solution, Phosphate, Molten Solution, Crystallization, High-Temperature Conductivity.

Київський національний університет  
імені Тараса Шевченка;  
Національний університет біоресурсів  
і природокористування України

Стаття надійшла до редколегії  
20.03.2013 р.

УДК 546:544.344

Оксана Строк

### Ізотермічний переріз системи $Ho_2 Se_3 - Cu_2 Se - In_2 Se_3$ при температурі 870 К

За результатами рентгенофазового аналізу побудовано ізотермічний переріз системи  $Ho_2 Se_3 - Cu_2 Se - In_2 Se_3$  при 870 К. У системі підтверджено існування восьми потрійних сполук:  $HoCuSe_2$ ,  $Ho_{2/3} Cu_2 Se_2$ ,  $HoCu_5 Se_4$ ,  $CuInSe_2$ ,  $CuIn_3 Se_5$ ,  $CuIn_5 Se_8$ ,  $CuIn_7 Se_{11}$  та  $CuIn_9 Se_{14}$ . Нових сполук у системі не виявлено. Встановлено існування семи трифазних та шести двофазних областей.

**Ключові слова:** халькогеніди, РЗМ, ізотермічний переріз, тернарна сполука.

**Постановка наукової проблеми та її значення.** Одним із пріоритетних напрямів сучасного напівпровідникового матеріалознавства є дослідження складних багатокомпонентних систем. Серед них особливий інтерес викликають квазіпотрійні халькогенідні системи, компонентами яких виступають бінарні напівпровідники, утворені рідкісноземельними металами, *d*-елементами I, II та *p*-елементами III, IV груп Періодичної системи хімічних елементів. У цьому аспекті цікавою є взаємодія  $Ho_2 Se_3$ ,  $Cu_2 Se$  та  $In_2 Se_3$ .

**Аналіз досліджень цієї проблеми.** Характер утворення та кристалічна структура бінарних сполук, які виступають компонентами досліджуваної системи, детально вивчено й наведено в таблиці 1.

Діаграми стану систем  $Ho_2 Se_3 - Cu_2 Se$  та  $Ho_2 Se_3 - In_2 Se_3$  не побудовано. Однак відомо, що в системі  $Ho_2 Se_3 - Cu_2 Se$  існує сполука  $HoCu_5 Se_4$  [10] та твердий розчин, граничний склад якого відповідає сполукам  $HoCuSe_2$  та  $Ho_{2/3} Cu_2 Se_2$  [17; 19; 20]. Згідно з [26] у системі  $Ho_2 Se_3 - In_2 Se_3$  при співвідношенні компонентів 1:1 утворюється сполука  $HoInSe_3$ .

Таблиця 1

Кристалографічні характеристики бінарних сполук системи  $\text{Ho}_2\text{Se}_3\text{-Cu}_2\text{Se-In}_2\text{Se}_3$ 

Сполука	Структурний тип	Просторова група	Параметри елементарної комірки, нм			Джерело
			<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	
$\alpha\text{-Cu}_2\text{Se}$	анти- $\text{CaF}_2$	$Fm\bar{3}m$	0,5764 0,5694	– –	– –	[18] [42]
$\alpha\text{-Cu}_2\text{Se}$	...	<i>тетр.</i>	0,6808	–	0,6103	[1; 2]
$\alpha\text{-Cu}_2\text{Se}$	...	<i>ромб.</i>	0,4118	1,4064	2,0381	[6; 34]
$\alpha\text{-Cu}_2\text{Se}$	...	<i>монокл.</i>	1,4087	2,0481 $\beta = 90,23^\circ$	0,4145	[24]
$\alpha\text{-Cu}_2\text{Se}$	$\text{Cu}_2\text{Se}$	$C2/c$	0,71379	1,23823 $\beta = 94,308^\circ$	$2,7^3 904$	[13]
$\beta\text{-Cu}_2\text{Se}$	анти- $\text{CaF}_2$	$Fm\bar{3}m$	0,5787 0,5759	– –	– –	[42] [13]
$\beta\text{-Cu}_2\text{Se}$	...	<i>куб.</i>	0,5840	–	–	[2]
$\beta\text{-Cu}_2\text{Se}$	...	$Cm$	0,7115	1,234 $\beta = 108^\circ$	0,119	[23]
$\text{Ho}_2\text{Se}_3$	$\text{Sc}_2\text{S}_3$	$Fddd$	1,1380 1,14074	0,8110 0,81259	2,4279 2,4239	[30; 41]
$\alpha\text{-In}_2\text{Se}_3$	$\text{Al}_2\text{S}_3$	$P6_1$	0,711	–	1,934	[22]
$\alpha\text{-In}_2\text{Se}_3$	$\text{In}_2\text{Se}_3$	$R3m$	0,405	–	2,877	[25]
$\alpha\text{-In}_2\text{Se}_3$	...	$P6_3$	1,600	–	1,924	[33]
$\beta\text{-In}_2\text{Se}_3$	$\text{Al}_2\text{S}_3$	$P6_5$	0,711	–	1,93	[32]
$\beta\text{-In}_2\text{Se}_3$	$\text{Bi}_2\text{Te}_3$	$R\bar{3}m$	0,405	–	2,941	[25]
$\gamma\text{-In}_2\text{Se}_3$	$\text{Al}_2\text{S}_3$	$P6_1$	0,7128	–	1,9381	[27]

Систему  $\text{Cu}_2\text{Se-In}_2\text{Se}_3$  вивчали неодноразово [7; 8; 11; 12; 37; 38]. За результатами всіх досліджень у системі встановлено існування десяти тернарних сполук:  $\text{CuInSe}_2$ ,  $\text{CuIn}_3\text{Se}_5$ ,  $\text{CuIn}_5\text{Se}_8$ ,  $\text{CuIn}_7\text{Se}_{11}$ ,  $\text{CuIn}_{11}\text{Se}_{17}$ ,  $\text{CuIn}_9\text{Se}_{14}$ ,  $\text{Cu}_3\text{InSe}_3$ ,  $\text{Cu}_5\text{InSe}_4$ ,  $\text{Cu}_2\text{In}_4\text{Se}_7$ ,  $\text{Cu}_7\text{In}_{13}\text{Se}_{23}$ . Однак при температурі, яка передбачена в нашому дослідженні, існують лише п'ять із них ( $\text{CuInSe}_2$ ,  $\text{CuIn}_3\text{Se}_5$ ,  $\text{CuIn}_5\text{Se}_8$ ,  $\text{CuIn}_7\text{Se}_{11}$ ,  $\text{CuIn}_9\text{Se}_{14}$ ).

Кристалохімічні характеристики всіх тернарних сполук досліджуваної системи наведено в таблиці 2.

Таблиця 2

Кристалографічні характеристики тернарних сполук системи  $\text{Ho}_2\text{Se}_3\text{-Cu}_2\text{Se-In}_2\text{Se}_3$ 

Сполука	Стр. тип	Пр. гр.	Параметри елементарної комірки, нм		Джерело
			<i>a</i>	<i>c</i>	
1	2	3	4	5	6
$\text{CuInSe}_2$	$\text{CuFeS}_2$	$I\bar{4}2d$	0,5785	1,157	[3]
$\text{CuInSe}_2$	$\text{CuFeS}_2$	$I\bar{4}2d$	0,577	1,156	[9]
$\text{CuInSe}_2$	$\text{CuFeS}_2$	$I\bar{4}2d$	0,5773	1,155	[39]
$\text{CuInSe}_2$	$\text{NaCl}$	$Fm\bar{3}m$	0,547	–	[29]
$\text{CuInSe}_2$	$\text{ZnS}$	$F\bar{4}3m$	0,558	–	[40]
$\text{CuInSe}_2$	$\text{ZnS}$	$F\bar{4}3m$	0,58527	–	[35]
$\text{CuIn}_3\text{Se}_5$	$\text{CuGaSnSe}_4$	$I\bar{4}2d$	0,5742	1,1486	[28]
$\text{CuIn}_3\text{Se}_5$	$\text{Cu}_{0,8}\text{In}_{0,8}\text{Se}_{1,8}$	$P\bar{4}2c$	0,5755	1,1520	[16; 36]
$\text{CuIn}_3\text{Se}_5$	$\text{Cu}_2\text{HgI}_4$	$F\bar{4}3m$	0,57982	–	[35]
$\text{CuIn}_3\text{Se}_5$	–	$P\bar{4}2c$	0,57592	1,1537	[35]
$\text{CuIn}_3\text{Se}_5$	–	$I\bar{4}2m$	0,575812	1,153593	[31]

1	2	3	4	5	6
CuIn <sub>3</sub> Se <sub>5</sub>	–	$I\bar{4}2m$	0,57539	1,1519	[15]
CuIn <sub>3</sub> Se <sub>5</sub>	–	гекс.	1,735	2,099	[4; 5]
CuIn <sub>7</sub> Se <sub>11</sub>	CuIn <sub>7</sub> Se <sub>11</sub>	$P\bar{3}m1$	0,40263	1,62992	[14]
HoCuSe <sub>2</sub>	Cu <sub>2</sub> ErS <sub>2</sub>	$P\bar{3}$	0,40563	0,64542	[19]
HoCuSe <sub>2</sub>	LiMnCu <sub>x</sub> Te <sub>2</sub>	$P\bar{3}m1$	0,4056	0,6463	[17]
HoCuSe <sub>2</sub>	Cu <sub>2</sub> ErS <sub>2</sub>	$P\bar{3}$	0,4063	0,6466	[20]
HoCuSe <sub>2</sub> –Ho <sub>2/3</sub> Cu <sub>2</sub> Se <sub>2</sub>	Er <sub>2/3</sub> Cu <sub>2</sub> S <sub>2</sub>	$P\bar{3}$	0,4063–0,4030	0,6466–0,6566	[17]
HoCu <sub>5</sub> Se <sub>4</sub>	...	$P6/mmm$	1,189	0,665	[10]
HoInSe <sub>3</sub>	...	куб.	1,1382	–	[26]

**Матеріали і методи.** Для дослідження ізотермічного перерізу системи Ho<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>–Cu<sub>2</sub>Se–In<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> було синтезовано 33 зразки, склад яких представлено на рисунку 1. Сплави готували з простих речовин високої чистоти (Se – 99,999 мас. %, Ho – 99,99 мас. %, In – 99,9994 мас. %, Cu – 99,999 мас. %) методом прямого одноступінчастого синтезу у вакуумованих до залишкового тиску 1·10<sup>-4</sup> мм рт.ст. кварцових ампулах.

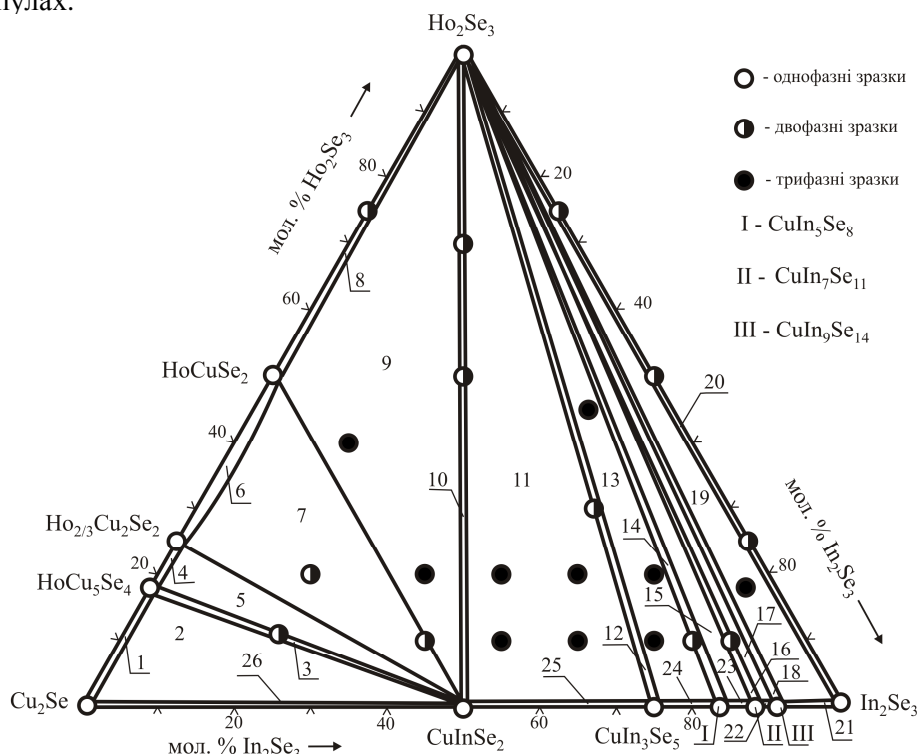


Рис. 1. Якісний та кількісний склад зразків, ізотермічний переріз системи Ho<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>–Cu<sub>2</sub>Se–In<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> при 870 К

Максимальна температура синтезу становила 1420 К. Гомогенізуючий відпал проводили при 870 К, після чого ампули гартували у холодній воді.

Отримані зразки вивчали методом рентгенофазового (ДРОН-4–13, CuK<sub>α</sub>-випромінювання, інтервал зйомки 10° ≤ 2θ ≤ 80°, крок зйомки 0,05°, час відліку в точці – 3 с) аналізу. Для проведення фазового аналізу сплавів розраховували теоретичні дифрактограми бінарних та тернарних сполук системи за допомогою комплексу програм PowderCell [21] та порівнювали з експериментальними даними.

**Виклад основного матеріалу й обґрунтування отриманих результатів дослідження.** На основі літературних даних щодо системи Cu<sub>2</sub>Se–In<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> [11], кристалічних структур бінарних і тернарних сполук, а також власних досліджень окремих зразків побудовано ізотермічний переріз системи Ho<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>–Cu<sub>2</sub>Se–In<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> при 870 К (рис. 1). У системі при температурі відпалу підтверджено існування восьми тернарних сполук: CuInSe<sub>2</sub>, CuIn<sub>3</sub>Se<sub>5</sub>, CuIn<sub>7</sub>Se<sub>11</sub>, HoCuSe<sub>2</sub>, Ho<sub>2/3</sub>Cu<sub>2</sub>Se<sub>2</sub>, HoCu<sub>5</sub>Se<sub>4</sub>, CuIn<sub>5</sub>Se<sub>8</sub> та CuIn<sub>9</sub>Se<sub>14</sub>, структури двох останніх на сьогодні не досліджено. Згідно з [26] у системі

$\text{Ho}_2\text{Se}_3$ – $\text{In}_2\text{Se}_3$  існує сполука  $\text{HoInSe}_3$ , однак ми не підтвердили її існування: усі зразки між  $\text{Ho}_2\text{Se}_3$  та  $\text{In}_2\text{Se}_3$  виявились двофазними. Нових сполук у системі  $\text{Ho}_2\text{Se}_3$ – $\text{Cu}_2\text{Se}$ – $\text{In}_2\text{Se}_3$  не виявлено.

Ізотермічний переріз системи  $\text{Cu}_2\text{Se}$ – $\text{Ho}_2\text{Se}_3$ – $\text{In}_2\text{Se}_3$  при 870 К (рис. 1) характеризується незначною розчинністю на основі всіх сполук, за винятком твердих розчинів значної протяжності між сполуками  $\text{HoCuSe}_2$  та  $\text{Ho}_{2/3}\text{Cu}_2\text{Se}_2$  у системі  $\text{Cu}_2\text{Se}$ – $\text{Ho}_2\text{Se}_3$ , які становлять 25–50 мол. %  $\text{Ho}_2\text{Se}_3$ . Сполука  $\text{Ho}_2\text{Se}_3$  перебуває в рівновазі з усіма тернарними сполуками, за винятком  $\text{HoCu}_5\text{Se}_4$ , а також з  $\text{In}_2\text{Se}_3$ . Поля фазових рівноваг наведено в таблиці 3.

Таблиця 3

Поля фазових рівноваг системи  $\text{Cu}_2\text{Se}$ – $\text{Ho}_2\text{Se}_3$ – $\text{In}_2\text{Se}_3$  при 870 К

№ з/п	Область	Фази, що перебувають у рівновазі
1	двофазна	$\text{Cu}_2\text{Se}+\text{HoCu}_5\text{Se}_4$
2	трифазна	$\text{Cu}_2\text{Se}+\text{HoCu}_5\text{Se}_4+\text{CuInSe}_2$
3	двофазна	$\text{HoCu}_5\text{Se}_4+\text{CuInSe}_2$
4	двофазна	$\text{HoCu}_5\text{Se}_4+\alpha$
5	трифазна	$\text{HoCu}_5\text{Se}_4+\text{CuInSe}_2+\alpha$
6	однофазна	$\alpha$
7	двофазна	$\alpha+\text{CuInSe}_2$
8	двофазна	$\alpha+\text{Ho}_2\text{Se}_3$
9	трифазна	$\alpha+\text{Ho}_2\text{Se}_3+\text{CuInSe}_2$
10	двофазна	$\text{Ho}_2\text{Se}_3+\text{CuInSe}_2$
11	трифазна	$\text{Ho}_2\text{Se}_3+\text{CuInSe}_2+\text{CuIn}_3\text{Se}_5$
12	двофазна	$\text{Ho}_2\text{Se}_3+\text{CuIn}_3\text{Se}_5$
13	трифазна	$\text{Ho}_2\text{Se}_3+\text{CuIn}_3\text{Se}_5+\text{CuIn}_5\text{Se}_8$
14	двофазна	$\text{Ho}_2\text{Se}_3+\text{CuIn}_5\text{Se}_8$
15	трифазна	$\text{Ho}_2\text{Se}_3+\text{CuIn}_5\text{Se}_8+\text{CuIn}_7\text{Se}_{11}$
16	двофазна	$\text{Ho}_2\text{Se}_3+\text{CuIn}_7\text{Se}_{11}$
17	трифазна	$\text{Ho}_2\text{Se}_3+\text{CuIn}_7\text{Se}_{11}+\text{CuIn}_9\text{Se}_{14}$
18	двофазна	$\text{Ho}_2\text{Se}_3+\text{CuIn}_9\text{Se}_{14}$
19	трифазна	$\text{Ho}_2\text{Se}_3+\text{CuIn}_9\text{Se}_{14}+\text{In}_2\text{Se}_3$
20	двофазна	$\text{Ho}_2\text{Se}_3+\text{In}_2\text{Se}_3$
21	двофазна	$\text{CuIn}_9\text{Se}_{14}+\text{In}_2\text{Se}_3$
22	двофазна	$\text{CuIn}_7\text{Se}_{11}+\text{CuIn}_9\text{Se}_{14}$
23	двофазна	$\text{CuIn}_5\text{Se}_8+\text{CuIn}_7\text{Se}_{11}$
24	двофазна	$\text{CuIn}_3\text{Se}_5+\text{CuIn}_5\text{Se}_8$
25	двофазна	$\text{CuInSe}_2+\text{CuIn}_3\text{Se}_5$
26	двофазна	$\text{Cu}_2\text{Se}+\text{CuInSe}_2$

**Висновки.** За результатами рентгенофазового аналізу побудовано ізотермічний переріз системи  $\text{Ho}_2\text{Se}_3$ – $\text{Cu}_2\text{Se}$ – $\text{In}_2\text{Se}_3$  при 870 К. У системі підтверджено існування восьми тернарних сполук  $\text{CuInSe}_2$ ,  $\text{CuIn}_3\text{Se}_5$ ,  $\text{CuIn}_5\text{Se}_8$ ,  $\text{CuIn}_7\text{Se}_{11}$ ,  $\text{CuIn}_9\text{Se}_{14}$ ,  $\text{HoCuSe}_2$ ,  $\text{Ho}_{2/3}\text{Cu}_2\text{Se}_2$  та  $\text{HoCu}_5\text{Se}_4$ . Нових сполук у системі не виявлено.

## Джерела та література

1. Асадов Ю. Г. Получение монокристаллов  $\alpha$ -модификации  $\text{Cu}_2\text{Se}$  / Ю. Г. Асадов, Г. Б. Гасымов, Г. А. Джабраилова // Журн. неорг. химии. – 1972. – Т. 8, № 12. – С. 2208.
2. Асадов Ю. Г. Структурные превращения в  $\text{Cu}_2\text{Se}$  / Ю. Г. Асадов, Г. А. Джабраилова, В. И. Насиров // Журн. неорг. химии. – 1972. – Т. 8, № 6. – С. 1144–1146.
3. Ворошилов Ю. В. Кристаллохимические таблицы тройных халькогенидов / Ю. В. Ворошилов, Т. Л. Евстигнеева, И. Я. Некрасов. – М.: Наука, 1989. – 224 с.
4. Гамбаров Д. М. Синтез и исследование халькогенидов  $\text{CuIn}_3\text{Se}_5$  / Д. М. Гамбаров, Г. Г. Гусейнов, З. Ш. Караев // Изв. АН СССР. Неорганич. материалы. – 1972. – Т. 8, № 12. – С. 2211–2212.
5. Гусейнов Г. Г. Синтез и рентгенографическое исследование новых гексагональных полупроводников типа  $\text{A}^{\text{IV}}\text{B}^{\text{III}}_3\text{C}^{\text{VI}}_5$  / Г. Г. Гусейнов, Д. М. Гамбаров // Исследования в области неорганической и физической химии. – Баку: ЭЛМ, 1971. – С. 346.
6. Исследование фазовых соотношений в системе  $\text{Cu}$ – $\text{Se}$  вблизи соединения  $\text{Cu}_2\text{Se}$  / А. Д. Бигвава, А. П. Жирнова, Р. Р. Швангирадзе [и др.] // Изв. АН СССР. Неорганич. материалы. – 1980. – Т. 16, № 7. – С. 1292–1295.

7. Конешова Т. И. Исследование взаимодействия в тройной системе  $\text{Cu}_2\text{Se}-\text{In}_2\text{Se}_3-\text{Se}$  / Т. И. Конешова, А. А. Бабицына, В. Т. Калинин // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. – 1982. – Т. 13, № 9. – С. 1483–1485.
8. Палатник Л. С. Диаграммы равновесия и структура некоторых полупроводниковых сплавов  $\text{A}^{\text{I}}_2\text{C}^{\text{VI}}-\text{B}^{\text{III}}_2\text{C}^{\text{VI}}_3$  / Л. С. Палатник, Е. И. Рогачева // Докл. АН СССР. – 1967. – Т. 174, № 1. – С. 80–83.
9. Получение, область существования и некоторые свойства соединения  $\text{CuInSe}_2$  / М. Ю. Риган, В. И. Ткаченко, Н. П. Стасюк, Л. Г. Новикова // Высокочистые вещества. – 1990. – № 2. – С. 126–132.
10. Тройные соединения типа  $\text{A}^{\text{I}}\text{B}^{\text{III}}\text{C}_4^{\text{VI}}$  / П. Г. Рустамов, О. М. Алиев, Г. Г. Гусейнов [и др.] // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. – 1976. – Т. 12, № 7. – С. 1192–1195.
11. Фазова діаграма системи  $\text{Cu}_2\text{Se}-\text{In}_2\text{Se}_3$  / О. Парасюк, І. Міщенко, В. Галка, О. Змій // Вісн. Львів. ун-ту. Сер. хімічна. – 2000. – Вип. 39. – С. 53–59.
12. Bachmann K. J. The phase relations in the system Cu, In, Se / K. J. Bachmann, H. Goslowsky, S. Fiechter // J. Cryst. Growth. – 1988. – Vol. 89. – P. 160–164.
13. Crystal structure of  $\text{Cu}_2\text{Se}$  / L. Gulay, M. Daszkiewicz, O. Strok, A. Pietraszko // Chem. Met. Alloys. – 2011. – Vol. 4. – P. 200–205.
14. Crystal structure of the  $\text{CuIn}_7\text{Se}_{11}$  compound / L. D. Gulay, I. A. Ivashchenko, O. F. Zmiy, I. D. Olekseyuk // J. Alloys Comp. – 2004. – Vol. 384. – P. 121–124.
15. Crystal structures of  $\text{CuIn}_3\text{Se}_5$  semiconductor studied using electron and x-ray diffractions / T. Hanada, A. Yamana, Y. Nakamura [et al.] // Jpn. J. Appl. Phys. – 1997. – Vol. 36. – P. L1494–L1497.
16. Crystal structures of two quenched Cu–In–Se phases / W. Hoenle, G. Kuehn, U.C. Boehnke // Cryst. Res. Technol. – 1988. – Vol. 23 (10). – P. 1347–1354.
17. Comparative investigation of the crystal structure of  $\text{LnCuSe}_2$  compounds (Ln = Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb and Lu) / M. Daszkiewicz, L. D. Gulay, V. Ya. Shemet, A. Pietraszko // Z. Anorg. Allg. Chem. – 2008. – Vol. 634. – P. 1201–1204.
18. Heyding R. D. The copper/selenium system / R. D. Heyding // Can. J. Chem. – 1966. – Vol. 44. – P. 1233–1236.
19. Investigation of the  $\text{Ho}_2\text{Se}_3-\text{Cu}_2\text{Se}-\text{PbSe}$  and  $\text{Er}_2\text{Se}_3-\text{Cu}_2\text{Se}-\text{PbSe}$  systems at 870 K / L. D. Gulay, I. D. Olekseyuk, M. Wolczyr [et al.] // J. Alloys Compd. – 2006. – Vol. 416. – P. 173–178.
20. Julien-Pouzol M. Etude cristallographique des combinaisons ternaires cuivre-terre rare soufre ou selenium, situees le long des binaires / M. Julien-Pouzol, M. Guittard // Ann. Chim. – 1972. – Vol. 7. – P. 253–162.
21. Kraus W. POWDER CELL – a program for the representation and manipulation of crystal structures and calculation of the resulting X-ray powder patterns / W. Kraus, G. Nolze // J. Appl. Cryst. – 1996. – Vol. 29. – P. 301–303.
22. Likforman A. Structure cristalline du seleniure d'indium  $\text{In}_2\text{Se}_3$  / A. Likforman, D. Carre, R. Hillel // Acta Cryst. – 1978. – Vol. 34. – P. 1-5.
23. Milat O. Superstructural ordering in low-temperature phase of superionic  $\text{Cu}_2\text{Se}$  / O. Milat, Z. Vučić, B. Ruščić // Solid State Ionics. – 1987. – Vol. 23. – P. 37–47.
24. Murray R. M. The copper–selenium system at temperatures to 850 K and pressure to 50 kbar / R. M. Murray, R. D. Heyding // Can. J. Chem. – 1975. – Vol. 53. – P. 878–887.
25. Osamura K. Crystal structures of alpha and beta-indium selenide,  $\text{In}_2\text{Se}_3$  / K. Osamura, Y. Murakami, Y. Tomiie // J. of the Physical Society of Japan. – 1966. – Vol. 21. – P. 1848.
26. Pearson's Handbook of Crystallographic Data for Intermetallic Phases / ed. by P. Villars // ASM International. Materials Park. OH 44073. – 1997. – Vol. 1–2.
27. Pfitzner A. Redetermination of the crystal structure of gamma- $\text{In}_2\text{Se}_3$  by twin crystal X-ray method / A. Pfitzner, H. D. Lutz // J. Solid State Chem. – 1996. – Vol. 124. – P. 305–308.
28. Preparation of ordered vacancy chalcopyrite-type  $\text{CuIn}_3\text{Se}_5$  Thin Films / T. Negami, N. Kohara, M. Nishitani, T. Wada // Jpn. J. Appl. Phys. – 1994. – Vol. 33(9). – L1251–L1253.
29. Pressure-induced phase transformations in some I-III-VI<sub>2</sub> semiconductors / A. Jayaraman, P. D. Dernier, H. M. Kasper, R. G. Maines // High Temperatures – High Pressures. – 1977. – Vol. 9. – P. 97–102.
30. Range K.-J. Crystal data for rare earth sesquiselenides  $\text{Ln}_2\text{Se}_3$  (Ln = Ho, Er, Tm, Yb, Lu) and structure refinement of  $\text{Er}_2\text{Se}_3$  / K.-J. Range, Ch. Eglmeier // J. Less – Common Met. – 1991. – Vol. 171. – P. L27–L30.
31. Rietveld refinement for  $\text{CuInSe}_2$  and  $\text{CuIn}_3\text{Se}_5$  / W. Paszkowicz, R. Lewandowska, R. Bacewicz // J. Alloys Comp. – 2004. – Vol. 362. – P. 241–247.
32. Semiletov S. A. Crystal structure of the high-temperature form of  $\text{In}_2\text{Se}_3$  / S. A. Semiletov // Kristallografiya. – 1960. – Vol. 5. – P. 704–710.
33. Semiletov S. A. Crystal structure of the low-temperature form of  $\text{In}_2\text{Se}_3$  / S. A. Semiletov // Kristallografiya. – 1961. – N. 6. – P. 200–203.
34. Stewels A. J. N. Phase transitions in copper-selenium system / A. J. N. Stewels, T. Jellinek // Rec. Trav. Chim. – 1971. – Vol. 90. – P. 273–283.
35. Structural analysis of  $\text{CuInSe}_2$  and  $\text{CuIn}_3\text{Se}_5$  at different temperatures with synchrotron radiation / J. M. Merino, M. Di Michiel, M. Leon // J. Phys. Chem. Solids. – 2003. – Vol. 64. – P. 1649–1652.

36. Structural properties of  $\text{CuIn}_3\text{Se}_5$  and influence of growth conditions / J. L. Martin de Vidales, H. Charbonnier, R. Diaz [et al.] // *Jpn. J. Appl. Phys.* – 2000. – Vol. 39. – P. 336–338.
37. The phase relations in the Cu, In, Se system and the growth of the  $\text{CuInSe}_2$  single crystals / M. L. Fearheiley // *Solar Cells.* – 1986. – Vol. 16. – P. 91–100.
38. Tseng B. H. Defect-ordered phases in a multiphase Cu–In–Se material / B. H. Tseng, C. A. Wert // *J. Appl. Phys.* – 1989. – Vol. 65, 6. – P. 2254–2257.
39. Über einige ternäre Chalkogenide mit Chalkopyritstruktur / H. Hahn, G. Frank, W. Klingler [et al.] // *Z. Anorg. Allg. Chem.* – 1953. – Bd. 271. – P. 153–170.
40. Über Hochdruckphasen des  $\text{CuInSe}_2$  und  $\text{AgInSe}_2$  mit dichter Zinkblendestruktur / K. J. Range, J. Engels, A. Weiss // *High Temperatures – High Pressures.* – 1977. – Vol. 9. – P. 97–102.
41. Umland W. Zur Kristallstruktur von  $\text{Ho}_2\text{Se}_3$  / W. Umland, P. Helmut // *Z. Naturforsch. Anorg. Chem.* – 1998. – № 53. – S. 900–902.
42. Yamamoto K. X-Ray Study of the Average Structures of the  $\text{Cu}_2\text{Se}$  and  $\text{Cu}_{1.8}\text{S}$  in the Room Temperature and the High Temperature Phases / K. Yamamoto, S. Kashida // *J. Solid State Chem.* – 1991. – Vol. 93. – P. 202–211.

**Строк Оксана. Изотермический разрез системы  $\text{Ho}_2\text{Se}_3\text{–Cu}_2\text{Se–In}_2\text{Se}_3$  при 870 К.** За результатами рентгеноструктурного аналізу побудовано изотермический разрез системы  $\text{Ho}_2\text{Se}_3\text{–Cu}_2\text{Se–In}_2\text{Se}_3$  при 870 К. В системе подтверждено существование восьми тройных соединений:  $\text{HoCuSe}_2$ ,  $\text{Ho}_{2/3}\text{Cu}_2\text{Se}_2$ ,  $\text{HoCu}_5\text{Se}_4$ ,  $\text{CuInSe}_2$ ,  $\text{CuIn}_3\text{Se}_5$ ,  $\text{CuIn}_5\text{Se}_8$ ,  $\text{CuIn}_7\text{Se}_{11}$  та  $\text{CuIn}_9\text{Se}_{14}$ . Новых соединений в системе не обнаружено. Установлено существование семи трифазных и шести двофазных областей.

**Ключевые слова:** халькогениды, РЗМ, изотермический разрез, тернарное соединение.

**Strok Oksana. Isothermal Section of the  $\text{Ho}_2\text{Se}_3\text{–Cu}_2\text{Se–In}_2\text{Se}_3$  System at 870 K.** The 870 K isothermal section of the  $\text{Ho}_2\text{Se}_3\text{–Cu}_2\text{Se–In}_2\text{Se}_3$  system has been studied using x-ray powder diffraction. The existence of eight ternary compounds:  $\text{HoCuSe}_2$ ,  $\text{Ho}_{2/3}\text{Cu}_2\text{Se}_2$ ,  $\text{HoCu}_5\text{Se}_4$ ,  $\text{CuInSe}_2$ ,  $\text{CuIn}_3\text{Se}_5$ ,  $\text{CuIn}_5\text{Se}_8$ ,  $\text{CuIn}_7\text{Se}_{11}$  та  $\text{CuIn}_9\text{Se}_{14}$  has been confirmed. The existence of new compounds hasn't been established. Seven three-phase and six two-phase regions have been established.

**Key words:** Chalcogenides, Rare-Earth Metals, Isothermal Section, Ternary Compound.

Східноєвропейський національний університет  
імені Лесі Українки

Стаття надійшла до редколегії  
29.04.2013 р.

УДК 546.57:546.681:546.811

Микола Шевчук

### Фазові рівноваги на перерізі $\text{AgGaSe}_2\text{–GeS}_2$

Методами фізико-хімічного аналізу досліджено діаграму стану перерізу  $\text{AgGaSe}_2\text{–GeS}_2$ . Установлено, що він є неквазібінарним перерізом потрійної взаємної системи  $\text{AgGaSe}_2 + \text{GeSe}_2 \Leftrightarrow \text{AgGaSe}_2 + \text{GeS}_2$  з значною розчинністю на основі  $\text{AgGaSe}_2$ . Визначено зміну періодів комірки твердих розчинів.

**Ключові слова:** період комірки, неквазібінарний переріз, твердий розчин.

**Постановка наукової проблеми та її значення. Аналіз досліджень цієї проблеми.** Дослідження діаграми стану перерізу  $\text{AgGaSe}_2\text{–GeS}_2$  є частиною систематичних досліджень потрійної взаємної системи  $\text{AgGaSe}_2 + \text{GeSe}_2 \Leftrightarrow \text{AgGaSe}_2 + \text{GeS}_2$ . У літературі немає відомостей про діаграму стану перерізу  $\text{AgGaSe}_2\text{–GeS}_2$ , який є однією з діагоналей потрійної взаємної системи. Раніше проводились дослідження фазових рівноваг на перерізах  $\text{AgGaSe}_2\text{–GeSe}_2$  [4],  $\text{AgGaSe}_2\text{–SnSe}_2$ ,  $\text{AgGaSe}_2\text{–SnS}_2$  [2]. З огляду на це, дослідження діаграми стану перерізу  $\text{AgGaSe}_2\text{–GeS}_2$  та вивчення залежності розчинності на основі  $\text{AgGaSe}_2$  від виду катіонів  $\text{D}^{\text{IV}}$  та аніонів халькогену актуальне. За даними [6; 7],  $\text{AgGaSe}_2$  та  $\text{GeS}_2$  плавляться конгруентно при 1124 і 1123 К та кристалізуються в тетрагональній і моноклінній сингонії,  $I4\ 2d$ ;  $a = 0,59920$  нм,  $c = 1,08862$  нм [1] і ПГ  $P2_1/c$ ;  $a = 0,6640$  нм,  $b = 1,6150$  нм  $c = 1,143$  нм,  $\beta = 90^\circ 34'$  [5] відповідно.

**Матеріали і методи.** Під час вивчення системи  $\text{AgGaSe}_2\text{–GeS}_2$  виготовлено й досліджено 28 сплавів. Синтез сплавів проводили двотемпературним методом у вакуумованих кварцових контейнерах із елементарних компонентів чистотою: срібло – 99,99 ваг. %; галій – 99,9997 ваг. %; германій – 99,9999 ваг. %, сірка – 99,997 ваг. %; селен – 99,997 ваг. % із використанням вібраційного пере-