

Phase equilibria in the quasi-ternary system $\text{Cu}_2\text{S-In}_2\text{S}_3\text{-CdS}$

V.R. KOZER^{1*}, O.V. PARASYUK¹

¹ Department of General and Inorganic Chemistry, Lesya Ukrainka Volyn National University, Voli Ave. 13, Lutsk, Ukraine

* Corresponding author. E-mail: kozer_v@mail.ru

Received March 16, 2008; accepted June 26, 2009; available on-line November 16, 2009

The system $\text{Cu}_2\text{S-In}_2\text{S}_3\text{-CdS}$ was studied by X-ray powder diffraction and differential thermal analysis. This system is characterized by a considerable CdS solid solution along the $\text{CuInS}_2\text{-CdS}$ section and by a complete solid solution in the $\text{CuIn}_5\text{S}_8\text{-CdIn}_2\text{S}_4$ section.

Isothermal section / Solid solution / Crystal structure

Фазові рівноваги у квазіпотрійній системі $\text{Cu}_2\text{S-In}_2\text{S}_3\text{-CdS}$

В.Р. КОЗЕР^{1*}, О.В. ПАРАСІЮК¹

¹ Кафедра загальної та неорганічної хімії, Волинський національний університет імені Лесі Українки, пр. Волі 13, Луцьк, Україна

* Контактна особа. E-mail: kozer_v@mail.ru

Система $\text{Cu}_2\text{S-In}_2\text{S}_3\text{-CdS}$ досліджувалася методами РФА та ДТА. Дана система характеризується значною протяжністю твердого розчину CdS вздовж перерізу $\text{CuInS}_2\text{-CdS}$ та утворенням НРТР на перерізі $\text{CuIn}_5\text{S}_8\text{-CdIn}_2\text{S}_4$.

Изотермічний переріз / Твердий розчин / Кристалічна структура

Вступ

В системі $\text{Cu}_2\text{S-In}_2\text{S}_3$ існують дві тернарні сполуки: CuInS_2 , CuIn_5S_8 . Для CuInS_2 відомо три поліморфні модифікації: $\alpha\text{-CuInS}_2$ (<1253 К) володіє структурою халькопїриту (ПГ $I\bar{4}2d$, $a = 0,5523$ нм, $c = 1,1329$ нм) [1], $\beta\text{-CuInS}_2$ (1253-1318 К) кристалізується в кубічній структурі типу сфалериту (ПГ $F\bar{4}3m$, $a = 0,551$ нм) [1] та $\gamma\text{-CuInS}_2$ (1318-1370 К) кристалізується в структурі типу в'юрциту (ПГ $P6_3mc$, $a = 0,39065$ нм, $c = 0,64289$ нм) [2]. CuIn_5S_8 кристалізується в структурному типі оберненої шпінелі (ПГ $Fd\bar{3}m$, $a = 1,0685$ нм) [3]. При значно нижчих температурах структура CuIn_5S_8 була поражена в ПГ $F\bar{4}3m$ [4,5]. Сполука CuInS_2 володіє конгруентним типом плавлення, а CuIn_5S_8 утворюється за перитектичною реакцією [1].

Система $\text{In}_2\text{S}_3\text{-CdS}$ розглядалася в роботі [6]. Підтверджено існування сполуки CdIn_2S_4 зі структурою нормальної шпінелі (ПГ $Fd\bar{3}m$, $a = 1,0854$ нм) та її конгруентний характер плавлення. Автори вказують на існування ендотермічної тернарної сполуки складу $\text{Cd}_5\text{In}_2\text{S}_8$, яка володіє поліморфним перетворенням при 1265 К. Температурний інтервал існування $\text{Cd}_5\text{In}_2\text{S}_8$ складає 1205-1390 К. Її кристалічна структура не відома.

Система $\text{Cu}_2\text{S-CdS}$ досліджувалася авторами [7]; переріз $\text{Cu}_2\text{S-CdS}$ – евтектичного типу (V тип класифікації за Розебомом). Координати евтектичної точки становлять 55 мол.% CdS і 1284 К. Проміжних тернарних сполук не виявлено. Розчинність в Cu_2S при низьких температурах є незначною (7 мол.% CdS при 800 К), та збільшується до 50 мол.% CdS при евтектичній температурі (1284 К). Твердий розчин на основі

CdS практично відсутній і складає не більше 2,7 мол.% при 1284 К.

Ранні дослідження системи $\text{CuInS}_2\text{-CdS}$ були проведені авторами [8], де було показано що на даному перерізі існує фаза складу $\text{CuCd}_2\text{InS}_4$ із структурою типу в'юрциту. Пізніше автори [9] показали, що фаза складу $\text{CuCd}_2\text{InS}_4$ насправді є частиною твердого розчину на основі CdS (ПГ $R\bar{6}_3mc$). Одна з останніх робіт, присвячена дослідженню даного перерізу, була здійснена авторами [10]. В ній встановлено існування необмеженого ряду твердих розчинів між VT-CuInS_2 зі структурою в'юрциту та CdS , який є ізоструктурним їй вище температури фазового переходу сфалерит-в'юрцит CuInS_2 (1315 К). VT-CuInS_2 зі структурою типу сфалериту (ПГ $F\bar{4}3m$) стабілізується на перерізі $\text{CuInS}_2\text{-CdS}$ та має незначну розчинність до 7 мол.% (37-44 мол.% CdS) при 870 К. При 870 К протяжність твердого розчину на основі CdS становить 56-100 мол.% CdS . Протяжність твердих розчинів на основі HT-CuInS_2 та CdS не сильно розбігаються із значеннями роботи [9].

Методика експерименту

Фазові рівноваги в системі $\text{Cu}_2\text{S-In}_2\text{S}_3\text{-CdS}$ досліджувалися при температурі відпау 873 К. Компонування шихти проводили із високочистих металів та сірки. Синтез проводили одноступінчастим методом у вакуумованих кварцових контейнерах в печі шахтного типу. Максимальна температура нагріву печі становила 1473 К, витримка 5 год. Відпал здійснювали при 873 К впродовж 250 год з подальшим гартуванням у холодній воді. Рентгенодифракційні масиви інтенсивностей та кутів відбиття одержували на приладі ДРОН 4-13 в режимі покровкового сканування ($10 \leq 2\theta \leq 100^\circ$) із використанням $\text{Cu K}\alpha$ випромінювання (Ni-фільтр). Уточнення кристалічної структури фаз методом Рітвельда на основі одержаних дифрактограм здійснювали із застосуванням комплексу програм WinCSD [11], фазовий аналіз – за допомогою програми Powder Cell 2.3 [12]. Термічний аналіз проводився на дериватографі системи Paulik-Paulik-Erdey, контроль температури здійснювали платина-платинородієвою термопарою (Pt/PtRh).

Результати та обговорення

Переріз $1/3\text{CuIn}_5\text{S}_8\text{-}1/2\text{CdIn}_2\text{S}_4$

Дослідження перерізу $1/3\text{CuIn}_5\text{S}_8\text{-}1/2\text{CdIn}_2\text{S}_4$ здійснювали на 11 зразках з кроком 10 мол.%. Переріз відноситься до системи з необмеженою розчинністю в твердому стані (Рис. 1). Внаслідок незначної різниці температур плавлення вихідних сполук (~50 К) лінії ліквідуса та солідуса характеризуються практично горизонтальним положенням відносно осі концентрацій.

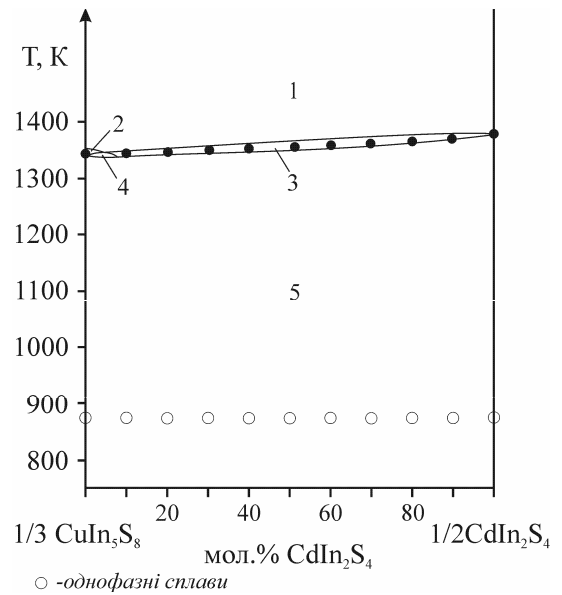


Рис. 1 Діаграма стану системи $1/3\text{CuIn}_5\text{S}_8\text{-}1/2\text{CdIn}_2\text{S}_4$: 1 – L, 2 – L+ α , 3 – L+ β , 4 – L+ α + β , 5 – γ .

При температурі відпау всі сплави є однофазними і кристалізуються в кубічній структурі типу шпінелі (ПГ $Fd\bar{3}m$). Зміна параметру елементарної комірки дослідженого γ -твердого розчину перерізу носить лінійний характер (Рис. 2). Із збільшенням вмісту CdIn_2S_4 спостерігається лінійне збільшення параметру a та об'єму V комірки.

За характером розміщення атомів у кристалічній гратці структуру сполуки CuIn_5S_8 можна віднести до типу частково оберненої шпінелі (по відношенню до тетраедричних позицій), де атоми тривалентного індію займають тетраедричні та октаедричні положення, атоми одновалентного купруму – лише тетраедричні положення. Структура CdIn_2S_4 відноситься до типу нормальної (прямой) шпінелі. Утворення твердого розчину $\text{Cu}_{(1-x)}\text{In}_{(5-x)}\text{Cd}_{2x}\text{S}_8$ відбувається за рахунок утворення складних статистичних сумішей атомів

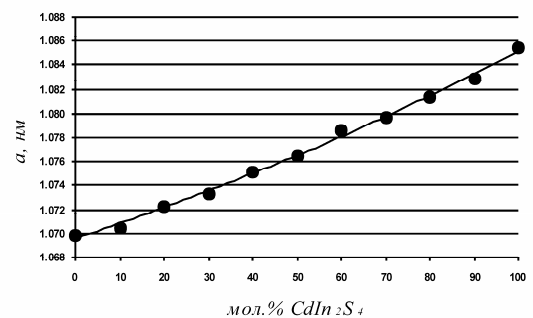


Рис. 2 Зміна параметру елементарної комірки для γ -твердого розчину перерізу $1/3\text{CuIn}_5\text{S}_8\text{-}1/2\text{CdIn}_2\text{S}_4$ при 873 К.

M1 (Cu+In+Cd) в тетраедричному положенні (8a), In займає кристалографічну позицію 16d, а халькоген – 32e. Заповнення кристалографічних позицій в уточненій моделі є повним. Сульфур міститься в тетраедричному оточенні $[\text{SM1In}_3]$, координаційна сфера для статистичної суміші атомів M1 – тетраедр $[\text{M1S}_4]$, для In – октаедр $[\text{InS}_6]$ (Рис. 3).

Зміна параметру елементарної комірки γ -твердого розчину визначається головним чином зміною довжини зв'язку в тетраедричному положенні 8a (Рис. 4). При збільшенні вмісту CdIn_2S_4 довжина зв'язку статистична суміш M1-халькоген збільшується, як і значення параметру елементарної комірки. Довжина зв'язку In-S в октаедричному положенні залишається практично незмінною, і його вплив є незначним. Зміну довжини зв'язку M1-S можна пояснити тим, що усереднений радіус статистичної суміші атомів змінюється в залежності від її складу, оскільки змінюється співвідношення атомів різного сорту Cu, In та Cd, тоді як радіус атома в октаедричному положенні не змінюється, оскільки кристалографічна позиція 16d завжди заповнена атомами індію з постійним вмістом незалежно від складу твердого розчину. Тетраедричні радіуси для $\text{Cu}^+ - 0,060$ нм, $\text{In}^{3+} - 0,062$ нм, $\text{Cd}^{2+} - 0,078$ нм [13]. При збільшенні вмісту CdIn_2S_4 вміст атомів Cd зростає, а вміст Cu та In пропорційно зменшується.

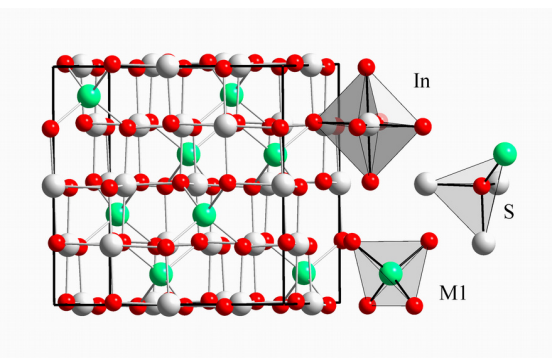


Рис. 3 Розміщення S-центрованих та M1-центрованих тетраедрів, In-центрованих октаедрів та розташування атомів у γ -твердому розчині.

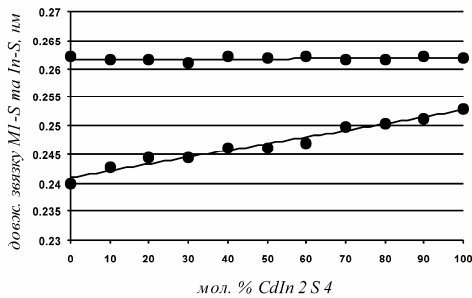


Рис. 4 Зміна довжини зв'язку M1-S та In-S у структурі γ -твердого розчину $\text{Cu}_{(1-x)}\text{In}_{(5-x)}\text{Cd}_{2x}\text{S}_8$.

Враховуючи, що тетраедричний радіус Cd^{2+} найбільший, зростає усереднене значення радіусу статистичної суміші M1 (Cu, In, Cd), а отже, і довжина зв'язку M1-S та параметр елементарної комірки (Табл. 1).

Координати атомів, параметри елементарної комірки та довжини зв'язків для твердого розчину $\text{Cu}_{(1-x)}\text{In}_{(5-x)}\text{Cd}_{2x}\text{S}_8$ подані в Табл. 1. Експериментальна, розрахована та різницева дифрактограми зразків перерізу $1/3\text{CuIn}_5\text{S}_8-1/2\text{CdIn}_2\text{S}_4$ подані на Рис. 5.

Ізотермічний переріз квазіпотрійної системи $\text{Cu}_2\text{S}-\text{In}_2\text{S}_3-\text{CdS}$ при 873 K

Ізотермічний переріз квазіпотрійної системи $\text{Cu}_2\text{S}-\text{In}_2\text{S}_3-\text{CdS}$ є результатом відносно простої взаємодії фаз, що утворюють дану систему (Рис. 6).

Ізоструктурність CuIn_5S_8 , CdIn_2S_4 та In_2S_3 (ПГ $Fd\bar{3}m$) зумовило утворення твердого розчину зі структурою типу шпінелі в системі $\text{CuIn}_5\text{S}_8-\text{CdIn}_2\text{S}_4-\text{In}_2\text{S}_3$, і цю підсистему можна розглядати як однофазну область. При переході від сплавів перерізу $\text{CuIn}_5\text{S}_8-\text{CdIn}_2\text{S}_4$ до In_2S_3 співвідношення катіонів до аніонів буде змінюватися від 3:4 до 2:3, тобто кількість тетраедричних та октаедричних пустот буде збільшуватися.

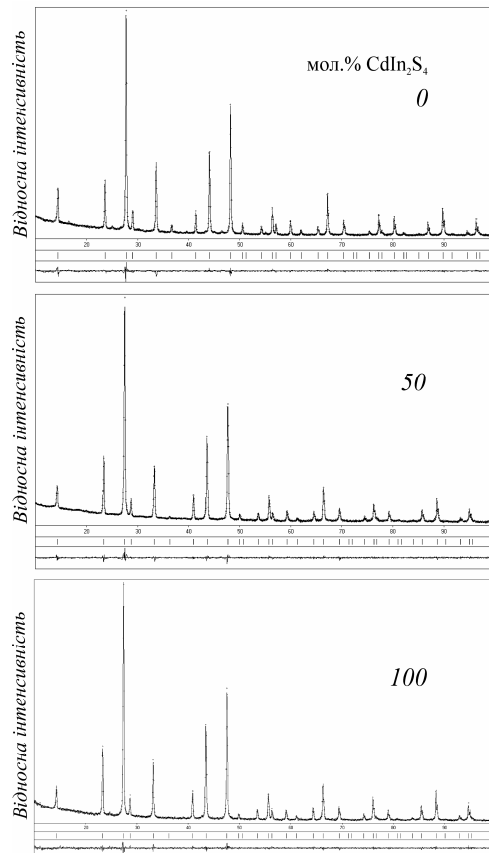


Рис. 5 Експериментальна, розрахована та різницева дифрактограма зразків перерізу $1/3\text{CuIn}_5\text{S}_8-1/2\text{CdIn}_2\text{S}_4$.

Таблиця 1 Кристалографічні параметри фаз твердих розчинів $\text{Cu}_{(1-x)}\text{In}_{(5-x)}\text{Cd}_{2x}\text{S}_8$ зі структурою шпінелі (ПГ $Fd\bar{3}m$).

мол.% CdIn_2S_4	Склад твердого розчину	8a ($\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}$) КЧ = 4			16d ($\frac{5}{8} \frac{5}{8} \frac{5}{8}$) КЧ = 6	32e (x x x) КЧ = 4		$\delta_{\text{M1-S}}$ нм	$\delta_{\text{In-S}}$ нм	a, нм
		Cu	In	Cd	In	S	x			
0	$\text{Cu}_4\text{In}_{20}\text{S}_{32}$	4	4	-	16	32	0,7454	0,2398	0,2621	1,0698
10	$\text{Cu}_{3,7}\text{In}_{19,7}\text{Cd}_{0,6}\text{S}_{32}$	3,7	3,7	0,6	16	32	0,7444	0,2427	0,2615	1,0705
20	$\text{Cu}_{3,4}\text{In}_{19,4}\text{Cd}_{1,3}\text{S}_{32}$	3,4	3,4	1,3	16	32	0,7440	0,2445	0,2615	1,0723
30	$\text{Cu}_{3,0}\text{In}_{19,0}\text{Cd}_{2,0}\text{S}_{32}$	3,0	3,0	2,0	16	32	0,7436	0,2443	0,2610	1,0733
40	$\text{Cu}_{2,7}\text{In}_{18,7}\text{Cd}_{2,7}\text{S}_{32}$	2,7	2,7	2,7	16	32	0,7434	0,2461	0,2620	1,0751
50	$\text{Cu}_{2,3}\text{In}_{18,3}\text{Cd}_{3,4}\text{S}_{32}$	2,3	2,3	3,4	16	32	0,7431	0,2460	0,2619	1,0765
60	$\text{Cu}_{1,9}\text{In}_{17,9}\text{Cd}_{4,2}\text{S}_{32}$	1,9	1,9	4,2	16	32	0,7428	0,2468	0,2621	1,0786
70	$\text{Cu}_{1,4}\text{In}_{17,4}\text{Cd}_{5,1}\text{S}_{32}$	1,4	1,4	5,1	16	32	0,7418	0,2498	0,2616	1,0796
80	$\text{Cu}_1\text{In}_{17}\text{Cd}_6\text{S}_{32}$	1,0	1,0	6,0	16	32	0,7414	0,2503	0,2616	1,0814
90	$\text{Cu}_{0,5}\text{In}_{16,5}\text{Cd}_7\text{S}_{32}$	0,5	0,5	7,0	16	32	0,7412	0,2512	0,2620	1,0829
100	$\text{Cd}_8\text{In}_{16}\text{S}_{32}$	-	-	8,0	16	32	0,7405	0,2529	0,2617	1,0854

Таблиця 2 Координати атомів, ізотропні параметри теплового коливання атомів і параметри елементарної комірки для складу $\text{Cu}_3\text{In}_3\text{Cd}_2\text{S}_8$ твердого розчину зі структурою сфалериту (ПГ $F\bar{4}3m$).

Атом	ПСТ	x	y	z	Заповнення	$V_{130} \times 10^2$, нм ²	Параметри комірки, нм/нм ³	R_i	R_p
M1	4a	0	0	0	0,375 Cu 0,375 In 0,250 Cd	0,56(5)	$a = 0,56194(4)$ $V = 0,17744(4)$	3,21	7,04
S	4c	1/4	1/4	1/4	1	0,87(5)			
M1	-4S	0,2433(1) нм							
S	-3M1	0,2433(1) нм							

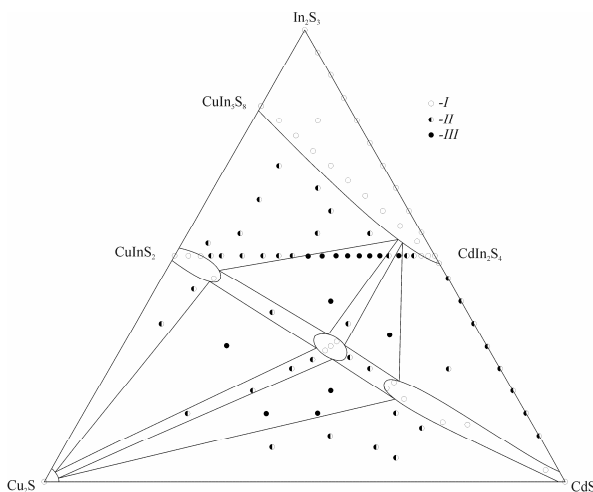


Рис. 6 Ізотермічний переріз квазіпотрійної системи $\text{Cu}_2\text{S-In}_2\text{S}_3\text{-CdS}$ при 870 К.

Підсистема $\text{Cu}_2\text{S-CuIn}_5\text{S}_8\text{-CdIn}_2\text{S}_4\text{-CdS}$ характеризується стабілізацією VT-CuInS_2 зі структурою типу сфалериту ($F\bar{4}3m$) на перерізі $\text{CuInS}_2\text{-CdS}$ і тому взаємодія фаз в даній системі

буде визначена присутністю VT-CuInS_2 . Експериментальна, розрахована та різницева дифрактограма сплаву складу $\text{Cu}_3\text{In}_3\text{Cd}_2\text{S}_8$ зображена на **Рис. 7**. Параметри елементарної комірки та довжини зв'язків для складу $\text{Cu}_3\text{In}_3\text{Cd}_2\text{S}_8$ твердого розчину подані в **Табл. 2**. VT-CuInS_2 утворює рівноваги з Cu_2S , CdS , CuInS_2 та з одним із сплавів НРТР, що утворюється на перерізі $\text{CuIn}_5\text{S}_8\text{-CdIn}_2\text{S}_4$. CdS кристалізується в структурному типі в'юрциту (ПГ $P6_3mc$). Твердий розчин на основі CdS володіє розчинністю, яка складає 40-44 мол.% вздовж перерізу $\text{CuInS}_2\text{-CdS}$, що добре узгоджується з попередніми результатами роботи [10].

Досліджувана нами система є подібною до раніше вивченої системи $\text{Ag}_2\text{S-CdS-In}_2\text{S}_3$ при 870К [14]. Переріз $\text{AgIn}_5\text{S}_8\text{-CdIn}_2\text{S}_4$ відноситься до I типу за класифікацією Розебома з необмеженою розчинністю в рідкому та твердому стані. Система $\text{AgIn}_5\text{S}_8\text{-In}_2\text{S}_3\text{-CdIn}_2\text{S}_4$ при даній температурі є однофазною, оскільки усі три сполуки є ізоstrukturними та кристалізуються в структурному типі шпінелі (ПГ $Fd\bar{3}m$). Теоретично можливим залишається також утворення взаємної розчинності усіх трьох сполук

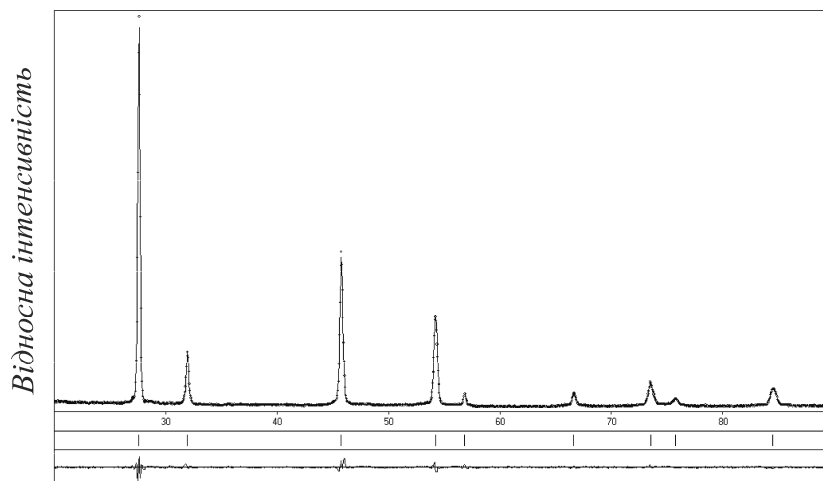


Рис. 7 Експериментальна, розрахована та різницева дифрактограма сплаву складу $\text{Cu}_3\text{In}_3\text{Cd}_2\text{S}_8$.

у системах $\text{Cu}(\text{Ag})\text{In}_5\text{S}_8-\text{In}_2\text{S}_3-\text{Hg}(\text{Fe})\text{In}_2\text{S}_4$, оскільки HgIn_2S_4 та FeIn_2S_4 володіють ПГ $Fd\bar{3}m$. В роботі [15] досліджувався переріз $\text{FeS}-\text{In}_2\text{S}_3$ і встановлено утворення НРТР між FeIn_2S_4 та In_2S_3 в певному температурному інтервалі. Теоретично можливим є утворення НРТР у системах $\text{Cu}(\text{Ag})\text{In}_5\text{S}_8-\text{In}_2\text{S}_3-\text{ZnIn}_2\text{S}_4$, оскільки для ZnIn_2S_4 відома ПГ $Fd\bar{3}m$, однак в більшості випадків твердий розчин на основі ZnIn_2S_4 вдається отримати у вигляді суміші політипів. В селенідних системах $\text{Cu}(\text{Ag})_2\text{Se}-\text{Cd}(\text{Hg})\text{Se}-\text{In}_2\text{Se}_3$ подібної взаємодії між $\text{Cu}(\text{Ag})\text{In}_5\text{S}_8-\text{In}_2\text{S}_3-\text{Cd}(\text{Hg})\text{In}_2\text{S}_4$ не спостерігається, однак в даній області знайдені тетраїрні сполуки складу $\text{Cu}_{0,6}\text{Cd}_{0,7}\text{In}_6\text{Se}_{10}$, $\text{Ag}_{0,4}\text{Cd}_{0,4}\text{In}_{6,3}\text{Se}_{10}$ та $\text{Cu}_{1,4}\text{HgIn}_{16,6}\text{Se}_{26,6}$ з шаруватою структурою [16-18].

Перерізи, подібні до $\text{CuInS}_2-\text{CdS}$, досліджувалися в багатьох роботах. Переріз $\text{AgInS}_2-\text{CdS}$ досліджувалися в роботі [19], протяжність твердого розчину на основі бінарного халькогену CdS складає 40 мол.%. В іншій системі, $\text{CuInSe}_2-\text{CdSe}$ [20], подібно системі $\text{CuInS}_2-\text{CdS}$, спостерігається стабілізація ВТ- CuInSe_2 на даному перерізі. В галієвих системах утворюються тетраїрні сполуки складу $\text{CuCd}_2\text{GaS}_4$ [19], $\text{AgCd}_2\text{GaS}_4$ [21], $\text{AgCd}_2\text{GaSe}_4$ [22].

Літературні посилання

- [1] В.Б. Лазарев, З.З. Киш, Е.Ю. Переш, Е.Е. Семрад, *Сложные халькогениды в системах $A^II-B^III-C^VI$* , В.Б. Лазарев (ред.), М., Металлургия, 1993, 140 с.
- [2] Y. Qi, Q. Liu, K. Tang, *J. Phys. Chem.* 113(10) (2009) 3939-3944.
- [3] S. Kitamura, S. Endo, T. Irie, *J. Phys. Chem. Solids* 46 (1985) 881-885.
- [4] L. Gastaldi. *Acta Crystallogr. B* 36 (1980) 2751-2753.
- [5] P. Kistaiah, K. Satyanarayana Murthy, *J. Mater. Sci. Lett.* 1 (1982) 279-281.
- [6] В.Р. Козер, І.Д. Олексеюк, О.В. Парасюк, *Наук. Вісн. Волин. Нац. Унів.* 16 (2008) 10-15.
- [7] І.Д. Олексеюк, О.В. Парасюк, Л.В. Піскач. *Квазіпотрійні халькогенідні системи*, Луцьк, Вежа, 1999, 164 с.
- [8] E. Parthé, K. Yvon, R.H. Deitch, *Acta Crystallogr. B* 25 (1969) 1164-1174.
- [9] M. Robbins, V.G. Lambrecht. *J. Solid State Chem.* 6 (1973) 402-405.
- [10] I.D. Olekseyuk, H.Ye. Davidyuk, O.V. Parasyuk, S.V. Voronyuk, V.O. Halka, V.A. Oksyuta, *J. Alloys Compd.* 309(1-2) (2000) 39-44.
- [11] L. Akselrud, P. Zavali, Yu. Grin, V. Pecharsky, B. Baumgartner, E. Wolfel, *Mater. Sci. Forum* 133-136 (1993) 335-340.
- [12] W. Kraus, G. Nolze, *Powder Cell for Windows*, Berlin, 1999.
- [13] В.С. Усуров, *Теоретическая кристаллохимия*, М., МГУ, 1987, 275 с.
- [14] V.R. Kozer, A. Fedorchuk, I.D. Olekseyuk, O.V. Parasyuk, *J. Alloys Compd.* 480(2) (2009) 360-364.
- [15] V. Raghavan. *J. Phase Equilib.* 19(3) (1998) 270.
- [16] I.A. Ivashchenko, L.D. Gulay, O.F. Zmiy, I.D. Olekseyuk, *J. Alloys Compd* 394 (2005) 186-193.
- [17] I.A. Ivashchenko, O.F. Zmiy, I.D. Olekseyuk, *Chem. Met. Alloys.* 1(3-4) (2008) 274-282.
- [18] V.O. Halka, I.D. Olekseyuk., O.V. Parasyuk, *J. Alloys Compd.* 302 (2000) 173-176.
- [19] В.О. Галка, *Фазові рівноваги в квазіпотрійних системах $A^I_2X-B^II X-C^III_2X_3$ ($A^I - \text{Cu, Ag}$; $B^II - \text{Zn, Cd, Hg}$; $C^III - \text{Ga, In}$; $X - \text{S, Se, Te}$)*, Автореф. дис. канд. хім. наук, Львів, 2001, 20 с.

- [20] I.D. Olekseyuk, O.V. Parasyuk, O.A. Dzham, L.V. Piskach, *J. Solid State Chem.* 179(1) (2006) 315-322.
- [21] S.I. Chykhrij, O.V. Parasyuk, V.O. Halka, *J. Alloys Compd.* 312 (2000) 189-195.
- [22] I.D. Olekseyuk, L.D. Gulay, O.V. Parasyuk, O.A. Husak, E.M Kadykalo, *J. Alloys Compd.* 343 (2002) 125-131.