

систем отримано ряд твердих розчинів на основі подвійних фосфатів лужних металів і індію: $M^I\text{In}_{1-x}M^{III}_x\text{P}_2\text{O}_7$, $\text{Na}_7(\text{In}_{1-x}M^{III}_x\text{P}_2\text{O}_7)_4\text{PO}_4$ і $M^I_3\text{In}_{1-x}M^{III}_x(\text{PO}_4)_2$ ($M^I = \text{Li, Na, K}$; $M^{III} = \text{Cr, Fe, Mn}$). Синтез сполук проводили в системах $\text{M}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{In}_2\text{O}_3-M^{III}_2\text{O}_3$ з широким діапазоном співвідношень $\text{In}_2\text{O}_3/M^{III}_2\text{O}_3$. Отримані кристалічні фази аналізували і вивчали методами хімічного аналізу і фізико-хімічними методами. Показано, що в разі заміщення індію на хром або залізо утворюються неперервні тверді розчини на всьому проміжку початкових співвідношень $\text{In}_2\text{O}_3/M^{III}_2\text{O}_3$. При заміщенні індію на марганець його розчинність в твердих розчинах обмежена до 0,12 % молярних. Також встановлено, що хром, залізо і марганець входять в склад кристалів в ступені окислення 3+. Винятком є тільки сполуки $\text{Na}_3\text{In}_{2-x}\text{Mn}_x(\text{PO}_4)_3$, в яких не зафіксовано Mn^{3+} .

Ключові слова: тверді розчини, фосфати, розчин-розплав, кристалізація, високотемпературна електропровідність.

Slobodyanyk Mikola, Nagornyi 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 $M^I\text{In}_{1-x}M^{III}_x\text{P}_2\text{O}_7$, $\text{Na}_7(\text{In}_{1-x}M^{III}_x\text{P}_2\text{O}_7)_4\text{PO}_4$, $M^I_3\text{In}_{2-x}M^{III}_x(\text{PO}_4)_3$ ($M^I = \text{Li, Na, K}$; $M^{III} = \text{Cr, Fe, Mn}$) were synthesized from melts of phosphates systems by spontaneous crystallization technique. Synthesis of compounds was carried out in $\text{M}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{In}_2\text{O}_3-M^{III}_2\text{O}_3$ systems with wide range of initial ratio $\text{In}_2\text{O}_3/M^{III}_2\text{O}_3$. 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 $\text{In}_2\text{O}_3/M^{III}_2\text{O}_3$ 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 $\text{Na}_3\text{In}_{2-x}\text{Mn}_x(\text{PO}_4)_3$.

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 $\text{Ho}_2\text{Se}_3-\text{Cu}_2\text{Se}-\text{In}_2\text{Se}_3$ при температурі 870 К

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 потрійних сполук: HoCuSe_2 , $\text{Ho}_{2/3}\text{Cu}_2\text{Se}_2$, HoCu_5Se_4 , CuInSe_2 , CuIn_3Se_5 , CuIn_5Se_8 , $\text{CuIn}_7\text{Se}_{11}$ та $\text{CuIn}_9\text{Se}_{14}$. 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_2Se_3 , Cu_2Se та In_2Se_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 $\text{Ho}_2\text{Se}_3-\text{Cu}_2\text{Se}$ та $\text{Ho}_2\text{Se}_3-\text{In}_2\text{Se}_3$ не побудовано. Однак відомо, що в системі $\text{Ho}_2\text{Se}_3-\text{Cu}_2\text{Se}$ існує сполука HoCu_5Se_4 [10] та твердий розчин, граничний склад якого відповідає сполукам HoCuSe_2 та $\text{Ho}_{2/3}\text{Cu}_2\text{Se}_2$ [17; 19; 20]. Згідно з [26] у системі $\text{Ho}_2\text{Se}_3-\text{In}_2\text{Se}_3$ 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- CaF_2	$Fm\bar{3}m$	0,5764 0,5694	— —	— —	[18] [42]
$\alpha\text{-Cu}_2\text{Se}$...	тетр.	0,6808	—	0,6103	[1; 2]
$\alpha\text{-Cu}_2\text{Se}$...	ромб.	0,4118	1,4064	2,0381	[6; 34]
$\alpha\text{-Cu}_2\text{Se}$...	монокл.	1,4087	2,0481 $\beta = 90,23^\circ$	0,4145	[24]
$\alpha\text{-Cu}_2\text{Se}$	Cu_2Se	$C2/c$	0,71379	1,23823 $\beta = 94,308^\circ$	$2,7^3 904$	[13]
$\beta\text{-Cu}_2\text{Se}$	анти- CaF_2	$Fm\bar{3}m$	0,5787 0,5759	— —	— —	[42] [13]
$\beta\text{-Cu}_2\text{Se}$...	куб.	0,5840	—	—	[2]
$\beta\text{-Cu}_2\text{Se}$...	Cm	0,7115	1,234 $\beta = 108^\circ$	0,119	[23]
Ho_2Se_3	Sc_2S_3	$Fddd$	1,1380 1,14074	0,8110 0,81259	2,4279 2,4239	[30; 41]
$\alpha\text{-In}_2\text{Se}_3$	Al_2S_3	$P6_1$	0,711	—	1,934	[22]
$\alpha\text{-In}_2\text{Se}_3$	In_2Se_3	$R3m$	0,405	—	2,877	[25]
$\alpha\text{-In}_2\text{Se}_3$...	$P6_3$	1,600	—	1,924	[33]
$\beta\text{-In}_2\text{Se}_3$	Al_2S_3	$P6_5$	0,711	—	1,93	[32]
$\beta\text{-In}_2\text{Se}_3$	Bi_2Te_3	$R\bar{3}m$	0,405	—	2,941	[25]
$\gamma\text{-In}_2\text{Se}_3$	Al_2S_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: CuInSe_2 , CuIn_3Se_5 , CuIn_5Se_8 , $\text{CuIn}_7\text{Se}_{11}$, $\text{CuIn}_{11}\text{Se}_{17}$, $\text{CuIn}_9\text{Se}_{14}$, Cu_3InSe_3 , Cu_3InSe_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 (CuInSe_2 , CuIn_3Se_5 , CuIn_5Se_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
CuInSe_2	CuFeS_2	$I\bar{4}2d$	0,5785	1,157	[3]
CuInSe_2	CuFeS_2	$I\bar{4}2d$	0,577	1,156	[9]
CuInSe_2	CuFeS_2	$I\bar{4}2d$	0,5773	1,155	[39]
CuInSe_2	NaCl	$Fm\bar{3}m$	0,547	—	[29]
CuInSe_2	ZnS	$F\bar{4}3m$	0,558	—	[40]
CuInSe_2	ZnS	$F\bar{4}3m$	0,58527	—	[35]
CuIn_3Se_5	CuGaSnSe_4	$I\bar{4}2d$	0,5742	1,1486	[28]
CuIn_3Se_5	$\text{Cu}_{0.8}\text{In}_{0.8}\text{Se}_{1.8}$	$P\bar{4}2c$	0,5755	1,1520	[16; 36]
CuIn_3Se_5	Cu_2HgI_4	$F\bar{4}3m$	0,57982	—	[35]
CuIn_3Se_5	—	$P\bar{4}2c$	0,57592	1,1537	[35]
CuIn_3Se_5	—	$I\bar{4}2m$	0,575812	1,153593	[31]

1	2	3	4	5	6
CuIn_3Se_5	—	$I\bar{4}2m$	0,57539	1,1519	[15]
CuIn_3Se_5	—	зекс.	1,735	2,099	[4; 5]
$\text{CuIn}_7\text{Se}_{11}$	$\text{CuIn}_7\text{Se}_{11}$	$P3m1$	0,40263	1,62992	[14]
HoCuSe_2	Cu_2ErS_2	$P\bar{3}$	0,40563	0,64542	[19]
HoCuSe_2	$\text{LiMnCu}_x\text{Te}_2$	$P\bar{3}m1$	0,4056	0,6463	[17]
HoCuSe_2	Cu_2ErS_2	$P\bar{3}$	0,4063	0,6466	[20]
$\text{HoCuSe}_2\text{--Ho}_{2/3}\text{Cu}_2\text{Se}_2$	$\text{Er}_{2/3}\text{Cu}_2\text{S}_2$	$P\bar{3}$	0,4063–0,4030	0,6466–0,6566	[17]
HoCu_5Se_4	...	$P6/mmm$	1,189	0,665	[10]
HoInSe_3	...	куб.	1,1382	—	[26]

Матеріали і методи. Для дослідження ізотермічного перерізу системи $\text{Ho}_2\text{Se}_3\text{--Cu}_2\text{Se--In}_2\text{Se}_3$ 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 однотемпературного синтезу у вакуумованих до залишкового тиску $1 \cdot 10^{-4}$ мм рт.ст. кварцових ампулах.

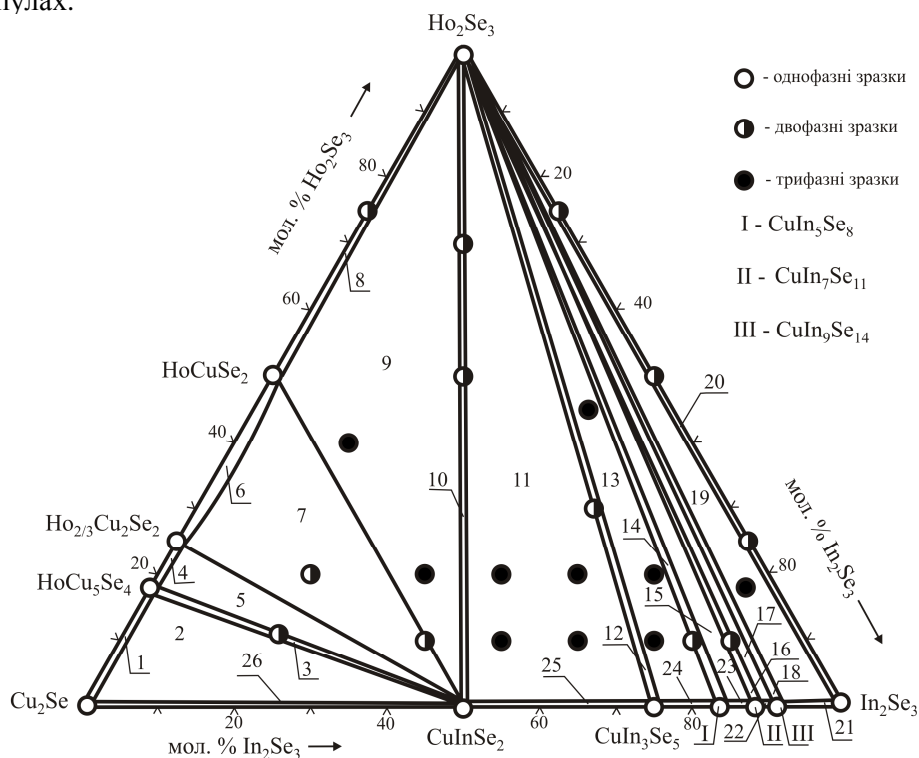


Рис. 1. Якісний та кількісний склад зразків, ізотермічний переріз системи $\text{Ho}_2\text{Se}_3\text{--Cu}_2\text{Se--In}_2\text{Se}_3$ при 870 К

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_α -випромінювання, інтервал зйомки $10^\circ \leq 2\Theta \leq 80^\circ$, крок зйомки $0,05^\circ$, 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 $\text{Cu}_2\text{Se--In}_2\text{Se}_3$ [11], кристалічних структур бінарних і тернарних сполук, а також власних досліджень окремих зразків побудовано ізотермічний переріз системи $\text{Ho}_2\text{Se}_3\text{--Cu}_2\text{Se--In}_2\text{Se}_3$ при 870 К (рис. 1). У системі при температурі відпалу підтверджено існування восьми тернарних сполук: CuInSe_2 , CuIn_3Se_5 , $\text{CuIn}_7\text{Se}_{11}$, HoCuSe_2 , $\text{Ho}_{2/3}\text{Cu}_2\text{Se}_2$, HoCu_5Se_4 , CuIn_5Se_8 та $\text{CuIn}_9\text{Se}_{14}$, структури двох останніх на сьогодні не досліджено. Згідно з [26] у системі

Ho_2Se_3 – In_2Se_3 існує сполука HoInSe_3 , однак ми не підтвердили її існування: усі зразки між Ho_2Se_3 та In_2Se_3 виявились двофазними. Нових сполук у системі Ho_2Se_3 – Cu_2Se – In_2Se_3 не виявлено.

Ізотермічний переріз системи Cu_2Se – Ho_2Se_3 – In_2Se_3 при 870 К (рис. 1) характеризується незначною розчинністю на основі всіх сполук, за винятком твердих розчинів значної протяжності між сполуками HoCuSe_2 та $\text{Ho}_{2/3}\text{Cu}_2\text{Se}_2$ у системі Cu_2Se – Ho_2Se_3 , які становлять 25–50 мол. % Ho_2Se_3 . Сполука Ho_2Se_3 перебуває в рівновазі з усіма тернарними сполуками, за винятком HoCu_5Se_4 , а також з In_2Se_3 . Поля фазових рівноваг наведено в таблиці 3.

Таблиця 3

Поля фазових рівноваг системи Cu_2Se – Ho_2Se_3 – In_2Se_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	α
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 Ho_2Se_3 – Cu_2Se – In_2Se_3 при 870 К. У системі підтверджено існування восьми тернарних сполук CuInSe_2 , CuIn_3Se_5 , CuIn_5Se_8 , $\text{CuIn}_7\text{Se}_{11}$, $\text{CuIn}_9\text{Se}_{14}$, HoCuSe_2 , $\text{Ho}_{2/3}\text{Cu}_2\text{Se}_2$ та HoCu_5Se_4 . Нових сполук у системі не виявлено.

Джерела та література

1. Асадов Ю. Г. Получение монокристаллов α -модификации Cu_2Se / 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 Cu_2Se / 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 CuIn_3Se_5 / Д. М. Гамбаров, Г. Г. Гусейнов, З. Ш. Караев // Изв. АН СССР. Неорг. 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 Cu – Se вблизи соединения Cu_2Se / А. Д. Бигвава, А. П. Жирнова, Р. Р. Швангирадзе [и др.] // Изв. АН СССР. Неорг. 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 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 Cu_2Se / 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 CuIn_3Se_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 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 In_2Se_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 Cu_2Se / O. Milat, Z. Vučić, B. Rušćić // 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, In_2Se_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. Pfizner A. Redetermination of the crystal structure of gamma- In_2Se_3 by twin crystal X-ray method / A. Pfizner, H. D. Lutz // J. Solid State Chem. – 1996. – Vol. 124. – P. 305–308.
28. Preparation of ordered vacancy chalcopyrite-type CuIn_3Se_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-VI₂ 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 Ln_2Se_3 (Ln = Ho, Er, Tm, Yb, Lu) and structure refinement of Er_2Se_3 / K.-J. Range, Ch. Eglmeier // J. Less – Common Met. – 1991. – Vol. 171. – P. L27–L30.
31. Rietveld refinement for CuInSe_2 and CuIn_3Se_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 In_2Se_3 / S. A. Semiletov // Kristallografiya. – 1960. – Vol. 5. – P. 704–710.
33. Semiletov S. A. Crystal structure of the low-temperature form of In_2Se_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. Jellinik // Rec. Trav. Chim. – 1971. – Vol. 90. – P. 273–283.
35. Structural analysis of CuInSe_2 and CuIn_3Se_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 CuIn_3Se_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 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 CuInSe_2 und AgInSe_2 mit dichter Zinkblendestruktur / K. J. Range, J. Engels, A. Weiss // High Temperatures – High Pressures. – 1977. – Vol. 9. – P. 97–102.
41. Urland W. Zur Kristallstruktur von Ho_2Se_3 / W. Urland, P. Helmut // Z. Naturforsch. Anorg. Chem. – 1998. – № 53. – S. 900–902.
42. Yamamoto K. X-Ray Study of the Average Structures of the Cu_2Se 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 анализа построено 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: HoCuSe_2 , $\text{Ho}_{2/3}\text{Cu}_2\text{Se}_2$, HoCu_5Se_4 , CuInSe_2 , CuIn_3Se_5 , CuIn_5Se_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: HoCuSe_2 , $\text{Ho}_{2/3}\text{Cu}_2\text{Se}_2$, HoCu_5Se_4 , CuInSe_2 , CuIn_3Se_5 , CuIn_5Se_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 $\text{AgGaSe}_2 + \text{GeSe}_2 \rightleftharpoons \text{AgGaSe}_2 + \text{GeS}_2$ з значною розчинністю на основі 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 $\text{AgGaSe}_2 + \text{GeSe}_2 \rightleftharpoons \text{AgGaSe}_2 + \text{GeS}_2$. 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 AgGaSe_2 від виду катіонів D^{IV} та аніонів халькогену актуальне. За даними [6; 7], AgGaSe_2 та 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-