

УДК: 546.544.016+546.56+546.86+546.23

Мункачі О.Й., асп.; Філеп М.Й., к.х.н, с.н.с.; Погодін А.І., к.х.н, с.н.с.;
Малаховська Т.О., к.х.н., с.н.с.; Сабов М.Ю., к.х.н., доц.

ТРИАНГУЛЯЦІЯ СИСТЕМИ Cu-Sb-Se

ДВНЗ «Ужгородський національний університет», кафедра неорганічної хімії,
вул. Підгірна, 46, м. Ужгород, 88000
e-mail: onika164604@gmail.com

Вступ

Термоелектричні матеріали, що забезпечують безпосереднє перетворення теплової енергії у електричну розглядаються як одні із найбільш перспективних у галузі енергозаощадження [1]. Аналіз останніх досліджень [2-3] показав, що найбільш перспективними термоелектричними матеріалами є селеніди, які характеризуються низькою теплопровідністю та високою рухливістю носіїв заряду. Серед них значний інтерес викликає Cu_2Se завдяки низькій теплопровідності (за рахунок її фононної складової) та високим значенням термоелектричної добротності при високих температурах [4, 5]. Високими термоелектричними показниками володіють не тільки бінарні халькогеніди міді, але також його тернарні або тетрарні сполуки, які за кристалічною структурою можна розділити на кілька груп: алмазоподібні структури, аргіродити, оксиселеніди, сполуки типу тетраедриту та інші. Серед них варто виокремити алмазоподібні структури із тетраедричною координацією атомів [6]. Формування алмазоподібної структури є характерним для великої кількості елементів, результатом чого є велика різноманітність як за складом так і за властивостями [6].

Потрійна система Cu-Sb-Se характеризується утворенням трьох сполук з алмазоподібною структурою – CuSbSe_2 , Cu_3SbSe_3 , Cu_3SbSe_4 . Особливості електронної будови атома Sb визначають наднизьку фононну теплопровідність цих фаз [3]. Незважаючи на перспективність даних тернарних сполук, дослідження характеру взаємодії у системі Cu-Sb-Se обмежувалося системою $\text{Cu}_2\text{Se-Sb}_2\text{Se}_3$. З огляду на

вищесказане, система Cu-Sb-Se потребує більш детального дослідження.

Експериментальна частина

Синтез сплавів всередині системи Cu-Sb-Se проводили у вакуумованих кварцових ампулах із використанням елементарних компонентів високої чистоти (99,99 мас.%): міді, стибію та селену. Максимальна температура синтезу становила 1430 К. Гомогенізацію проводили при 523 К протягом 168 годин. Отримані зразки досліджували за допомогою рентгенівського фазового аналізу (РФА) з використанням порошкового дифрактометра ДРОН-4-07 (CuK_α -випромінювання, Ni-фільтр, $\Delta 2\theta = 0.02^\circ$, експозиція 0.5 с).

Результати та їх обговорення

Системи Cu-Sb, Cu-Se, Sb-Se та $\text{Cu}_2\text{Se-Sb}_2\text{Se}_3$ характеризуються утворенням ряду сполук [7,8]. Серед них лише Cu_2Se , Sb_2Se_3 та CuSbSe_2 володіють конгруентним характером плавлення та не розкладаються у твердій фазі. В той же час існуючі бінарні селеніди (CuSe , CuSe_2), інтерметаліди ($\text{Cu}_{1.6}\text{Sb}_{0.4}$, Cu_2Sb) купруму та тернарні селеніди (Cu_3SbSe_3 , Cu_3SbSe_4), з інконгруентним характером плавлення, існують у широкому температурному інтервалі. Оскільки вони є стабільними нижче відповідних перитектичних температур розкладу, тому за цих умов перерізи на їх основі можуть бути квазібінарними, а відтак при проведенні триангуляції їх також необхідно враховувати. Разом з тим, у досліджуваній системі, зокрема, у подвійних системах Cu-Sb та Cu-Se, наявні фази, що існують у вузькому

температурному інтервалі та розкладаються за евтектоїдними процесами. Тому, температуру гомогенізуючого відпалу ми обмежили 523 К, що нижче температур відповідних евтектоїдних процесів та має перешкодити формуванню термічно нестабільних фаз.

За даних умов у досліджуваній системі існують шість бінарних Cu_2Se , CuSe , CuSe_2 ,

$\text{Cu}_{1.6}\text{Sb}_{0.4}$, Cu_2Sb , Sb_2Se_3 і три тернарні сполуки CuSbSe_2 , Cu_3SbSe_3 , Cu_3SbSe_4 . Кристалохімічні параметри сполук представлені у табл. 1.

Фазовий аналіз проводили шляхом порівняння експериментальних та розрахованих за літературними даними дифрактограм фаз наявних у системі Cu-Sb-Se .

Таблиця 1. Кристалохімічні параметри сполук системи

Фаза	ПГ	Параметри ґратки, Å			Література
		a	b	c	
Sb_2Se_3	Pnma	11.62	11.77	3.962	7
Cu_2Sb	P4/nmm	4.000	–	6.103	8
$\text{Cu}_{1.6}\text{Sb}_{0.4}$	$\text{P6}_3/\text{mmc}$	2.710	–	4.366	8
$\alpha\text{-Cu}_2\text{Se}$	C2/c	7.1379	12.3823	27.3904	9
$\beta\text{-Cu}_2\text{Se}$	Fm-3m	5.765	–	–	8
$\gamma\text{-CuSe}$	$\text{P6}_3/\text{mmc}$	3.952	–	17.244	8
CuSe_2	Pnmn	5.106	6.292	3.812	8
CuSbSe_2	Pnma	6.467	4.045	15.048	10
Cu_3SbSe_3	Pnma	8.099	10.672	6.936	10
Cu_3SbSe_4	I42m	5.736	–	11.411	10

Згідно [11], така кількість фаз визначає наявність 15 квазіподвійних перерізів (рис. 1) у системі Cu-Sb-Se (за температури 523 К). Із літературних даних відомо про три квазіподвійні перерізи: $\text{Cu}_2\text{Se-Cu}_3\text{SbSe}_3$, $\text{Cu}_3\text{SbSe}_3\text{-CuSbSe}_2$ та $\text{CuSbSe}_2\text{-Sb}_2\text{Se}_3$, що є підсистемами системи $\text{Cu}_2\text{Se-Sb}_2\text{Se}_3$ [12]. Також перерізи $\text{Cu}_3\text{SbSe}_3\text{-Cu}_3\text{SbSe}_4$ та $\text{CuSbSe}_2\text{-Cu}_3\text{SbSe}_4$ не перетинаються з жодним із можливих квазіподвійних перерізів, тому також являються квазіподвійними (рис. 1). Встановлення решти 10 квазіподвійних систем вимагає експериментальних досліджень (рис. 1).

Оскільки квазіподвійний переріз $\text{Cu}_2\text{Se-Sb}_2\text{Se}_3$ ділить загальну систему Cu-Sb-Se на дві підсистеми: $\text{Cu-Sb-Sb}_2\text{Se}_3\text{-Cu}_2\text{Se}$ та $\text{Cu}_2\text{Se-Sb}_2\text{Se}_3\text{-Se}$ (рис. 1), то триангуляція в них може виконуватися незалежно один від одного.

Визначення квазіподвійності перерізів зазвичай проводять шляхом фазового аналізу зразків, що лежать на перетині можливих перерізів багатокомпонентної системи. Підсистеми $\text{Cu-Sb-Sb}_2\text{Se}_3\text{-Cu}_2\text{Se}$ та $\text{Cu}_2\text{Se-Sb}_2\text{Se}_3\text{-Se}$ містять відповідно 30 і 13 точок перетину можливих квазіподвійних перерізів, відповідно.

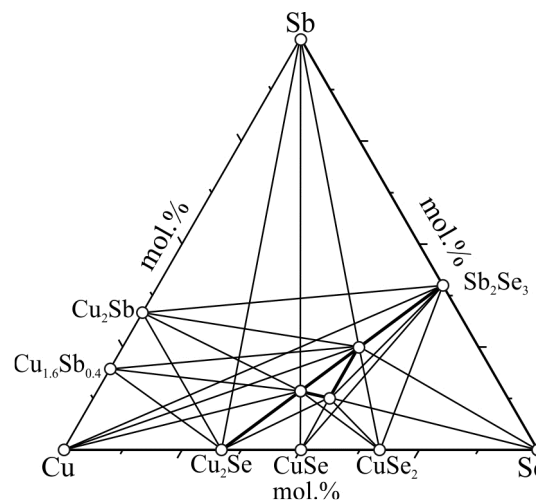


Рис. 1. Можливі квазіподвійні перерізи у системі Cu-Sb-Se .

Для оптимізації процесу триангуляції її вирішено проводити поетапно: синтез та дослідження зразків в областях найбільшої інформативності з подальшим виокремленням квазіподвійних та виключенням не квазіподвійних перерізів. Результатом такого підходу є зменшення числа синтезів та кількості використаних речовин.

Вибір зразків для експериментального дослідження визначали два фактори. Перший, що забезпечував надійність фазового аналізу, полягав у попередньому

аналізі кристалічних структур сполук, для уникнення наявності у зразку фаз з подібним набором рефлексів на дифрактограмах, що унеможливило би інтерпретацію експериментальних даних. Другий, фазовий аналіз зразку мав забезпечувати визначення характеру максимальної кількості перетинаючих перерізів.

Експериментальне вивчення фазового складу зразку 1 у точці перетину систем $\text{Cu}_2\text{Sb}-\text{Cu}_3\text{SbSe}_3$ та $\text{Cu}_2\text{Sb}-\text{Sb}$ дає можливість окрім встановлення квазіподвійності одного з них, встановити квазіподвійність одного та виключити чотири перерізи при умові квазіподвійності $\text{Cu}_2\text{Sb}-\text{Cu}_3\text{SbSe}_3$ або за умови квазіподвійності $\text{Cu}_2\text{Sb}-\text{Sb}$ встановити квазіподвійність трьох та виключити дев'ять перерізів (рис. 2).

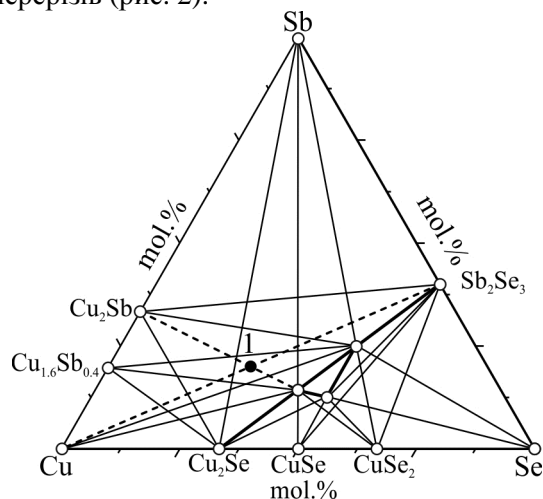


Рис. 2. Можливі квазіподвійні перерізи у системі $\text{Cu}-\text{Sb}-\text{Se}$ з позначенням перерізів $\text{Cu}_2\text{Sb}-\text{Cu}_3\text{SbSe}_3$ і $\text{Cu}_2\text{Sb}-\text{Sb}$ (точка 1).

Дифрактограма зразку 1 характеризується наявністю декількох систем рефлексів (рис. 3), що ускладнює ідентифікацію та можливість однозначно стверджувати про квазіподвійність якогось перерізу.

Тому, здійснено синтез наступної експериментальної точки (2), для встановлення квазіподвійності одного з перерізів: $\text{Cu}_2\text{Sb}-\text{Cu}_2\text{Se}$ чи $\text{Cu}_{1.6}\text{Sb}_{0.4}-\text{Cu}_3\text{SbSe}_3$ (рис.4).

Квазіподвійність перерізу $\text{Cu}_2\text{Sb}-\text{Cu}_2\text{Se}$ виключить п'ять можливих перерізів та додатково підтвердить квазіподвійність перерізу $\text{Cu}_{1.6}\text{Sb}_{0.4}-\text{Cu}_2\text{Se}$, а квазіподвійність перерізу $\text{Cu}_{1.6}\text{Sb}_{0.4}-\text{Cu}_3\text{SbSe}_3$ виключить чотири перерізи.

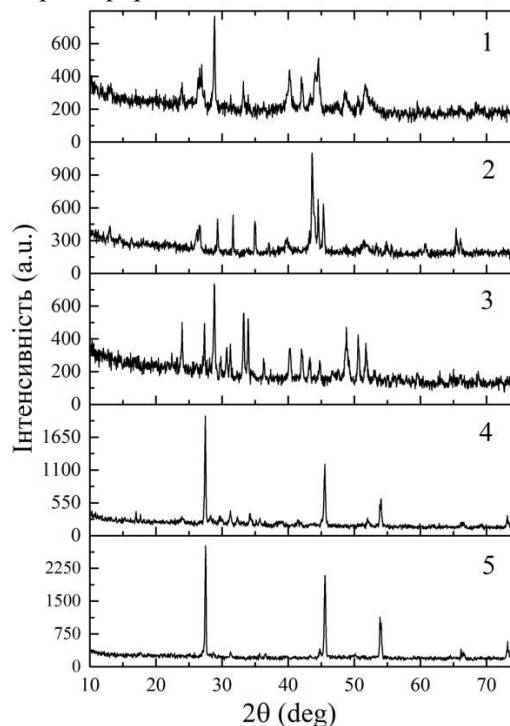


Рис. 3. Експериментальні дифрактограми триангуляційних зразків 1-5 у системі $\text{Cu}-\text{Sb}-\text{Se}$.

Дифрактограма зразку 2 характеризується наявністю двох систем рефлексів, що належать бінарним фазам Cu_2Sb та Cu_2Se (рис. 3). Це вказує на квазіподвійність перерізу $\text{Cu}_2\text{Sb}-\text{Cu}_2\text{Se}$, а також перерізу $\text{Cu}_{1.6}\text{Sb}_{0.4}-\text{Cu}_2\text{Se}$ (рис. 4).

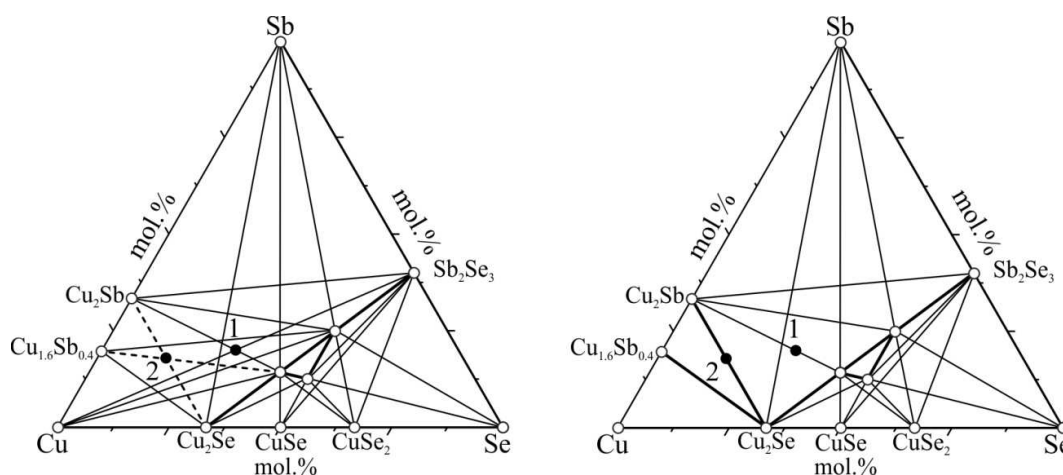


Рис. 4. Можливі квазіподвійні перерізи у системі Cu–Sb–Se з позначенням перерізів $\text{Cu}_2\text{Sb}-\text{Cu}_2\text{Se}$ і $\text{Cu}_{1,6}\text{Sb}_{0,4}-\text{Cu}_3\text{SbSe}_3$ (точка 2).

Наступним для дослідження обраний зразок 3 на перетині можливих квазіподвійних перерізів $\text{Cu}_2\text{Sb}-\text{Sb}_2\text{Se}_3$ та $\text{Sb}-\text{Cu}_3\text{SbSe}_3$ (рис. 5).

Дифрактограма зразку 3 характеризується наявністю двох систем

рефлексів, що належать Sb та Cu_3SbSe_3 (рис. 3). Це вказує на квазіподвійність перерізів $\text{Sb}-\text{Cu}_3\text{SbSe}_3$, $\text{Sb}-\text{CuSbSe}_2$, а у поєднанні з результатами дослідження зразку один – і на квазіподвійність перерізу $\text{Sb}-\text{Cu}_2\text{Se}$ (рис. 5).

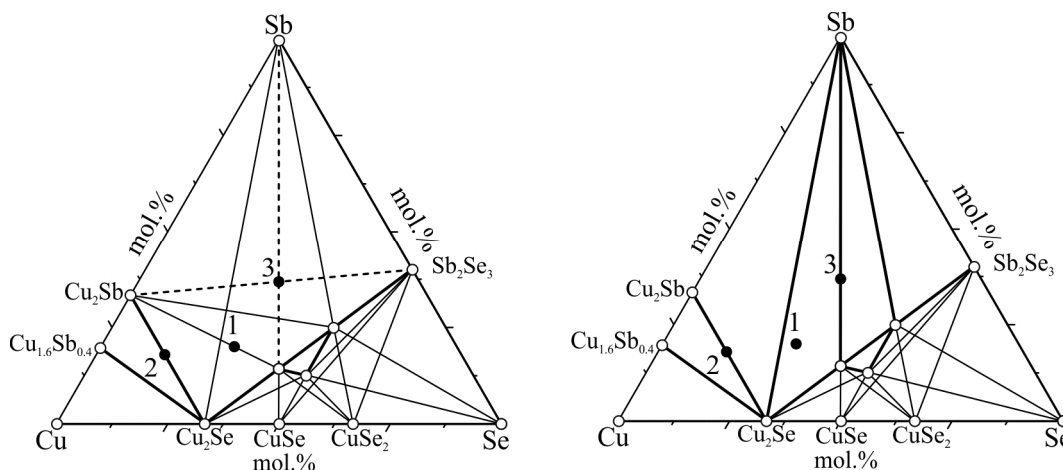


Рис. 5. Можливі квазіподвійні перерізи у системі Cu–Sb–Se з позначенням перерізів $\text{Cu}_2\text{Sb}-\text{Sb}_2\text{Se}_3$ та $\text{Sb}-\text{Cu}_3\text{SbSe}_3$ (точка 3).

Таким чином, підсистема $\text{Cu}-\text{Sb}-\text{Sb}_2\text{Se}_3-\text{Cu}_2\text{Se}$ характеризується наявністю п'яти квазіподвійних перерізів: $\text{Cu}_2\text{Sb}-\text{Cu}_2\text{Se}$, $\text{Cu}_{1,6}\text{Sb}_{0,4}-\text{Cu}_2\text{Se}$, $\text{Sb}-\text{Cu}_3\text{SbSe}_3$, $\text{Sb}-\text{CuSbSe}_2$ та $\text{Sb}-\text{Cu}_2\text{Se}$ (рис. 5).

Підсистема $\text{Cu}_2\text{Se}-\text{Sb}_2\text{Se}_3-\text{Se}$ повинна містити сім квазіподвійних перерізів, а з врахуванням квазіподвійності перерізів

$\text{Cu}_3\text{SbSe}_3-\text{Cu}_3\text{SbSe}_4$ та $\text{CuSbSe}_2-\text{Cu}_3\text{SbSe}_4$, експериментального встановлення потребує ще п'ять перерізів.

Синтез і встановлення фазового складу зразку 4, що лежить на перетині перерізів $\text{Se}-\text{Cu}_3\text{SbSe}_4$ та $\text{CuSe}_2-\text{Sb}_2\text{Se}_3$ дасть можливість виключити існування двох з п'яти можливих перерізів (рис. 6).

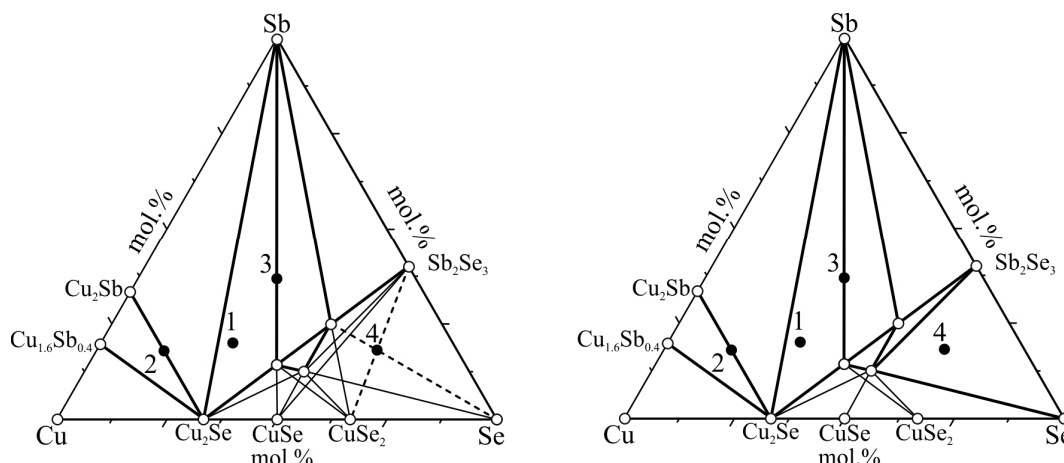


Рис. 6. Можливі квазіподвійні перерізи у системі Cu–Sb–Se з позначенням перерізів Se–Cu₃SbSe₄ та CuSe₂–Sb₂Se₃ (точка 4).

На дифрактограмі зразку 4 наявні три системи рефлексів (рис. 3), що відповідають фазам Cu₃SbSe₄, Sb₂Se₃ та Se. Утворення фазового поля Cu₃SbSe₄+Sb₂Se₃+Se визначає квазіподвійність двох перерізів Cu₃SbSe₄–Sb₂Se₃ та Cu₃SbSe₄–Se (рис. 6).

Наступною для дослідження обраний зразок 5 на перетині перерізів Cu₃SbSe₃–CuSe та Cu₂Se–Cu₃SbSe₄ (рис. 7). Оскільки, потенційна квазіподвійність перерізу Cu₂Se–Cu₃SbSe₄ визначить положення перерізів, що залишились.

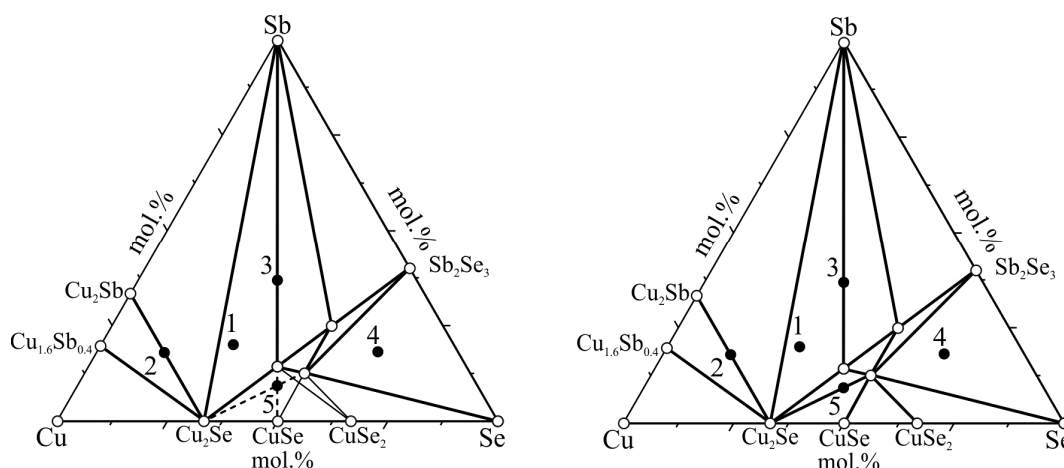


Рис. 7. Можливі квазіподвійні перерізи у системі Cu–Sb–Se з позначенням перерізів Se–Cu₃SbSe₄ та CuSe₂–Sb₂Se₃ (зразок 5).

Дифрактограма зразку 5 характеризується наявністю двох систем рефлексів, що належать Cu₂Se та Cu₃SbSe₄ (рис. 3). Це вказує на квазібінарність перерізів Cu₂Se–Cu₃SbSe₄, CuSe–Cu₃SbSe₄ та CuSe₂–Cu₃SbSe₄ (рис. 7).

Отримані результати вказують на те, що у підсистемі Cu₂Se–Sb₂Se₃–Se квазібінарними є сім перерізів, кожен з яких є на основі тернарної фази Cu₃SbSe₄ (рис. 7).

Висновки

Методами РФА здійснено визначення квазібінарних перерізів у потрійній системі

Cu–Sb–Se при температурі 523 К. Вперше встановлено існування 12 квазібінарних перерізів: Cu₂Sb–Cu₂Se, Cu_{1,6}Sb_{0,4}–Cu₂Se, Sb–Cu₃SbSe₃, Sb–CuSbSe₂, Sb–Cu₂Se, Cu₃SbSe₃–Cu₃SbSe₄, CuSbSe₂–Cu₃SbSe₄, Cu₂Se–Cu₃SbSe₄, CuSe–Cu₃SbSe₄ та CuSe₂–Cu₃SbSe₄.

Список використаних джерел

1. Masood K.B., Kumar P., Singh R.A., Singh J. Odyssey of thermoelectric materials: foundation of the complex structure, *J. Phys. Commun.* 2018, 2(6), 062001. Doi: 10.1088/2399-6528/aab64f.
2. Wei T. R., Wu C. F., Li F., Li, J.F. Low-cost and environmentally benign selenides as promising

- thermoelectric materials. *J. Materiomics*, 2018, 4(4), 304–320. Doi: 10.1016/j.jmat.2018.07.001.
3. Qiu P., Shi X., Chen L. Cu-based thermoelectric materials. *Energy Storage Mater.* 2016, 3, 85–97. Doi: 10.1016/j.ensm.2016.01.009.
4. Byeon D., Sobota R., Delime-Codrin K., Choi S., Hirata K., Adachi M., Takeuchi T. Discovery of colossal Seebeck effect in metallic Cu_2Se . *Nat. Commun.* 2019, 10(1), 1–7. Doi: 10.1038/s41467-018-07877-5.
5. Peng P., Gong Z.N., Liu F.S., Huang M.J., Ao W.Q., Li Y., Li J.Q. Structure and thermoelectric performance of $\beta\text{-Cu}_2\text{Se}$ doped with Fe, Ni, Mn, In, Zn or Sm. *Intermetallics*, 2016, 75, 72–78. Doi: 10.1016/j.intermet.2016.05.012.
6. Shay J.L., Wernick J.H. Ternary chalcopyrite semiconductors: growth, electronic properties and applications. Oxford: *Pergamon Press*, 1975, P. 254.
7. Лякишев Н.П. Диаграммы состояния двойных металлических систем: Справочник: В 3 т.: Т. 2. Москва: *Машиностроение*, 1997. С. 1024.
8. Лякишев Н.П. Диаграммы состояния двойных металлических систем: Справочник: В 3 т.: Т. 3. Кн.2 Москва: *Машиностроение*, 2000. С. 448.
9. Gulay L., Daszkiewicz M., Strok O., Pietraszko A. Crystal structure of Cu_2Se . *Chem. Met. Alloys*, 2011, 4, (3-4), 200–205.
10. Qiu W., Wu L., Ke X., Yang J., Zhang, W. Diverse lattice dynamics in ternary Cu-Sb-Se compounds. *Sci. Rep.* 2015, 5, 13643. Doi: 10.1038/srep13643.
11. Захаров М.А. Многокомпонентные металлические системы с промежуточными фазами. Москва: *Металлургия*, 1985. С. 136.
12. Ostapyuk T.A., Yermiyuchuk I.M., Zmiy O.F., Olekseyuk I.D. Phase equilibria in the quasiternary system $\text{Cu}_2\text{Se-SnSe}_2\text{-Sb}_2\text{Se}_3$. *Chem. Met. Alloys*, 2009, 2 (164), 10–30970.

Стаття надійшла до редакції: 15.10.2020.

TRIANGULATION OF THE Cu-Sb-Se SYSTEM

Munkachi O.J., Filep M.J., Pogodin A.I., Malakhovska T.O., Sabov M.Yu.

*Uzhhorod National University, Pidgirna St. 46, 88000, Uzhhorod; Ukraine,
onika164604@gmail.com*

Thermoelectric technologies allow the direct conversion of waste heat into electricity. A new strategy for finding promising thermoelectric materials is to study the phase diagrams of multicomponent systems. Analysis of recent investigations indicates high perceptivity of Cu_2Se phase, due to abnormally low values of the thermal conductivity and high values of electrical conductivity. Other thermoelectric materials based on copper have attractive properties, such as: diamond-like compounds, argyrodites, oxiselenides, tetrahedron-type compounds and others. Due to this a more detailed investigation of the Cu-Sb-Se system are actually. An important step in the study of the system is the determination of quasi-binary sections by carrying out the triangulation. For this purpose, the quasi-binarity of sections in the ternary Cu-Sb-Se system at a temperature of 523 K was determined by X-ray diffraction analysis. Since the annealing temperature in the synthesis process is 523 K, six binary Cu_2Se , CuSe , CuSe_2 , $\text{Cu}_{1.6}\text{Sb}_{0.4}$, Cu_2Sb , Sb_2Se_3 and three ternary compounds CuSbSe_2 , Cu_3SbSe_3 , Cu_3SbSe_4 took part in the triangulation of the system. Analysis of the early studies showed the presence of three quasi-binary sections in the Cu-Sb-Se system: $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{Cu}_3\text{SbSe}_3$, $\text{Cu}_3\text{SbSe}_3 - \text{CuSbSe}_2$ and $\text{CuSbSe}_2 - \text{Sb}_2\text{Se}_3$, and the character of the remaining 12 sections requires experimental studies. The quasi-binary section of $\text{Cu}_2\text{Se-Sb}_2\text{Se}_3$ divides the general system of Cu-Sb-Se into two subsystems: $\text{Cu}_2\text{Se-Sb}_2\text{Se}_3\text{-Se}$ (30 intersection points) and $\text{Cu-Sb-Sb}_2\text{Se}_3\text{-Cu}_2\text{Se}$ (13 intersection points). To optimize the process of triangulation, it was decided to carry out it in stages: synthesis and study of the point in the most informative phase field with following separation and exclusion of quasi-binary and non-quasi-binary sections. Such approach makes it possible to

reduce the number of syntheses and the number of used substances. Phase analysis was performed by comparing experimental and calculated from the literature powder patterns of phases present in the systems $\text{Cu}_2\text{Se-Sb}_2\text{Se}_3\text{-Se}$ and $\text{Cu-Sb-Sb}_2\text{Se}_3\text{-Cu}_2\text{Se}$. The obtained results indicate that in the subsystem $\text{Cu}_2\text{Se-Sb}_2\text{Se}_3\text{-Se}$ has seven stable sections, all of which are based on the ternary compound Cu_3SbSe_4 . In the $\text{Cu-Sb-Sb}_2\text{Se}_3\text{-Cu}_2\text{Se}$ subsystem, 5 quasi-binary sections are stable: three based on binary Cu_2Se and two sections based on ternary compounds CuSbSe_2 and Cu_3SbSe_3 .

Keywords: triangulation; quasi-binary section; X-ray phase analysis.

References

1. Masood K.B., Kumar P., Singh R.A., Singh J. Odyssey of thermoelectric materials: foundation of the complex structure, *J. Phys. Commun.* 2018, 2(6), 062001. Doi: 10.1088/2399-6528/aab64f.
2. Wei T. R., Wu C. F., Li F., Li, J.F. Low-cost and environmentally benign selenides as promising thermoelectric materials. *J. Materiomics*, 2018, 4(4), 304–320. Doi: 10.1016/j.jmat.2018.07.001.
3. Qiu P., Shi X., Chen L. Cu-based thermoelectric materials. *Energy Storage Mater.* 2016, 3, 85–97. Doi: 10.1016/j.ensm.2016.01.009.
4. Byeon D., Sobota R., Delime-Codrin K., Choi S., Hirata K., Adachi M., Takeuchi T. Discovery of colossal Seebeck effect in metallic Cu_2Se . *Nat. Commun.* 2019, 10(1), 1–7. Doi: 10.1038/s41467-018-07877-5.
5. Peng P., Gong Z.N., Liu F.S., Huang M.J., Ao W.Q., Li Y., Li J.Q. Structure and thermoelectric performance of $\beta\text{-Cu}_2\text{Se}$ doped with Fe, Ni, Mn, In, Zn or Sm. *Intermetallics*, 2016, 75, 72–78. Doi: 10.1016/j.intermet.2016.05.012.
6. Shay J.L., Wernick J.H Ternary chalcopyrite semiconductors: growth, electronic properties and applications. Oxford: *Pergamon Press*, 1975, P. 254.
7. Lyakyshev N.P. Дyahраммы состоyанyя двоyных металлыческyх system: Spravochnyk: V 3 t.: T. 2. Moskva: *Mashynostroenye*, 1997. S. 1024 (in Russ.).
8. Lyakyshev N.P. Дyahраммы состоyанyя двоyных металлыческyх system: Spravochnyk: V 3 t.: T. 3. Kn.2 Moskva: *Mashynostroenye*, 2000. S. 448 (in Russ.).
9. Gulay L., Daszkiewicz M., Strok O., Pietraszko A. Crystal structure of Cu_2Se . *Chem. Met. Alloys*, 2011, 4, (3-4), 200–205.
10. Qiu W., Wu L., Ke X., Yang J., Zhang, W. Diverse lattice dynamics in ternary Cu-Sb-Se compounds. *Sci. Rep.* 2015, 5, 13643. Doi: 10.1038/srep13643.
11. Zaxarov M.A. Мноhокомпонентные металлыческyе системы s промеzhutoчнымы fazamy. Moskva: *Metallurhyya*, 1985. S. 136 (in Russ.).
12. Ostapyuk T. A., Yermiyuchuk I. M., Zmiy O. F., Olekseyuk I. D. Phase equilibria in the quasiternary system $\text{Cu}_2\text{Se-SnSe}_2\text{-Sb}_2\text{Se}_3$. *Chem. Met. Alloys*, 2009, 2 (164), 10–30970.