

УДК 544.344.3(546.561+546.682+546.15+546.23)

Олексеюк І.Д., д.х.н., проф.; Козак В.С., асп.; Іващенко І.А., к.х.н., доц.;
Панкевич В.З., к.ф-м.н., зав. лаб.

ФАЗОВІ РІВНОВАГИ У КВАЗІПОТРІЙНІЙ СИСТЕМІ $\text{Cu}_2\text{Se}-\text{In}_2\text{Se}_3-\text{CuI}$

Східноєвропейський національний університет імені Лесі Українки,
43025 м. Луцьк, просп. Волі, 13;
e-mail: inna.ivashchenko05@gmail.com

Науковий прогрес вимагає пошуку нових матеріалів та їх унікальних властивостей. Квазіпотрійна система $\text{Cu}_2\text{Se}-\text{In}_2\text{Se}_3-\text{CuI}$ складається з бінарних сполук, які плавляться конгруентно, мають вузькі області гомогенності і які є функціональними напівпровідниковими матеріалами сучасної техніки. Для виявлення тетрарних та тернарних халькогалогенідів проведено дослідження $\text{Cu}_2\text{Se}-\text{In}_2\text{Se}_3-\text{CuI}$ та побудовано діаграми стану, які є квазібінарними, два політермічні перерізи, ізотермічний переріз при 770 К та проекцію поверхні ліквідусу.

Система $\text{Cu}_2\text{Se}-\text{In}_2\text{Se}_3$

У роботі [1] методами диференційно термічного і рентгенофазового аналізів досліджена система $\text{Cu}_2\text{Se}-\text{CuInSe}_2$.

Бінарні сполуки Cu_2Se та In_2Se_3 плавляться конгруентно при температурах 1398 К і 1173 К. В системі встановлено існування сполуки Cu_3InSe_3 , яка плавиться конгруентно при 1207 К і розкладається при 1180 К за евтектоїдним процесом $\text{Cu}_3\text{InSe}_3 \leftrightarrow \text{Cu}_2\text{Se} + \text{CuInSe}_2$. Сполука CuInSe_2 існує в двох модифікаціях: сфалериту та халькопіриту на основі яких утворюються тверді розчини ζ та η . В підсистемі $\text{CuInSe}_2-\text{In}_2\text{Se}_3$ існують потрійні сполуки $\text{Cu}_7\text{In}_{13}\text{Se}_{23}$ і $\text{Cu}_2\text{In}_4\text{Se}_7$, які утворюються за твердофазними процесами та не мають полів первинної кристалізації. Вони твердофазно розкладаються при температурах 1013 К та 874 К. Сполуки CuIn_3Se_5 та $\text{CuIn}_7\text{Se}_{11}$ також утворюються за твердофазними процесами і є стійкими при температурі 770 К. Ще дві сполуки, CuIn_5Se_8 та $\text{CuIn}_{11}\text{Se}_{17}$, плавляться інконгруентно та утворюються за реакціями $L + \zeta \leftrightarrow \text{CuIn}_5\text{Se}_8$, $L + \text{CuIn}_5\text{Se}_8 \leftrightarrow \text{CuIn}_{11}\text{Se}_{17}$ і

також є стійкими при температурі 770 К. Між $\text{CuIn}_{11}\text{Se}_{17}$ та $\text{HTM}-\text{In}_2\text{Se}_3$ утворюється евтектика з координатами 97 мол.% In_2Se_3 і температурою 1128 К. Кристалографічні дані для сполук наведені в табл. 1.

Система $\text{CuI}-\text{In}_2\text{Se}_3$

Система $\text{CuI}-\text{In}_2\text{Se}_3$ повністю не досліджена. Відомо, що бінарні сполуки CuI і In_2Se_3 плавляться конгруентно при 880 К та 1173 К. Згідно з літературними даними [2] у цій системі утворюється халькогалогенідна сполука $\text{CuIn}_2\text{Se}_3\text{I}$, віднак даних про характер її утворення і області гомогенності немає. Кристалографічні дані для сполуки наведені в таблиці 1.

Система $\text{CuI}-\text{Cu}_2\text{Se}$

Система $\text{CuI}-\text{Cu}_2\text{Se}$ не досліджена в повному концентраційному інтервалі. Бінарні сполуки CuI , Cu_2Se плавляться конгруентно при 880 К та 1398 К. Кристалографічні дані для сполук наведені в таблиці 1.

Експериментальна частина

Для дослідження системи синтезували зразки сплавленням розрахованих і зважених простих речовин Cu , In , Se та бінарної CuI чистотою не менше 99,99 мас.% основної речовини у вакуумованих до залишкового тиску 0,1 Па і запаяних кварцевих ампулах в печі шахтного типу з системою регулювання і підтримки температури. Максимальна температура синтезу становила 1270 К, витримка 4 години, охолодження до 770 К проводили зі швидкістю 20 К/год, витримка 300 годин, після чого проводили гартування взірців в 20%-ний водний розчин NaCl .

Отримані зрізки досліджували методами РФА, РСА та ДТА. Рентгенівський аналіз проводили за дифрактограмами знятими на ДРОН 4-13, $\text{CuK}\alpha$, $2\theta = 10 - 70^\circ$, крок сканування – $0,05^\circ$, експозиція 4 с та за допомогою пакету програм PowderCell-2,

PDWin-2. Запис кривих ДТА проводили з використанням Pt/Pt-Rh комбінованої термопари на установці, що складалася з печі «Термодент» і двохкоординатного самописця Н 307-1 ХУ.

Таблиця 1. Кристалографічні характеристики бінарних, тернарних та тетрарної сполук квазіпотрійної системи $\text{Cu}_2\text{Se}-\text{In}_2\text{Se}_3-\text{CuI}$

Сполука	Просторова група	Параметри комірки, нм	Т пл., Т п.п., К,	Література
$\alpha\text{-Cu}_2\text{Se}$	$F\text{-}43m$	$a=0,5841$	1398	[3]
$\beta\text{-In}_2\text{Se}_3$	$P6_5$	$a=0,7112, c=1,9303$	923	[4]
$\gamma\text{-In}_2\text{Se}_3$	кубічна сингонія	$a=1,010$	1023	[4]
	$P6_1$	$a=0,71286, c=1,9381$	1038	[5]
$\delta\text{-In}_2\text{Se}_3$	моноклінна сингонія	–	1173	[4]
	гексагональна сингонія	$a=0,4014, c=0,964$	–	[6]
$\epsilon\text{-CuI}$	$F\text{-}43m$	$a=0,6151,$	вище 680	[7]
	$Fm\text{-}3m$	$a=0,6121$	–	[8]
$\zeta\text{-CuInSe}_2$	$F\text{-}43m$	$a=0,5840$	1263	[9-10]
$\eta\text{-CuInSe}_2$	$I\text{-}42d$	$a=0,5785, c=1,1621$	1083	[9]
Cu_3InSe_3	–	–	1207	[1]
CuIn_3Se_5	$I\text{-}42m$	$a=0,5753, c=1,1519$	1157	[11]
CuIn_5Se_8	$R3mH$	$a=1,2317(3), c=4,5901(2)$	1188	[9]
$\text{CuIn}_7\text{Se}_{11}$	$P3m1$	$a=0,4028, c=1,6296$	1123 –	[12]
$\text{CuIn}_{11}\text{Se}_{17}$	шарувата структура	–	–	[1]
$\theta\text{-CuIn}_2\text{Se}_3\text{I}$	$F\text{-}43m$	$a=0,5781(0)$	–	[2]

Результати та їх обговорення

Квазіпотрійна система

$\text{Cu}_2\text{Se}-\text{CuI}-\text{In}_2\text{Se}_3$

Як видно з огляду літературних даних, бінарні сполуки Cu_2Se , CuI , In_2Se_3 плавляться конгруентно і можуть виступати компонентами квазіпотрійної системи.

Система $\text{Cu}_2\text{Se}-\text{CuI}$

Система $\text{Cu}_2\text{Se}-\text{CuI}$ побудована нами за результатами РФА та ДТА (Рис.1). Ліквідус складається з двох кривих первинної кристалізації α - і ϵ -твердих розчинів на основі Cu_2Se та CuI . При температурі 1038 К проходить нонваріантний перитектичний

процес $\text{Lp}_1 + \alpha \leftrightarrow \epsilon$, де ϵ -тверді розчини на основі CuI . Їх протяжність при 1038 К становить 20 мол.% Cu_2Se . Протяжність α -твердих розчинів на основі Cu_2Se яких 5 мол.% CuI .

Протяжність ϵ -твердих розчинів при температурі відпалу становить 7 мол.% Cu_2Se , що підтверджено зміною параметрів комірки від $a=0,6151$ нм до $a=0,60488$ нм для складу 90 мол. % CuI – 10 мол.% Cu_2Se .

Існує розбіжність у температурах перитектики з даними авторів [3] Цю різницю ми пояснюємо застосуванням різних умов синтезу та конструкцією приладів, що використовувались для проведення ДТА.

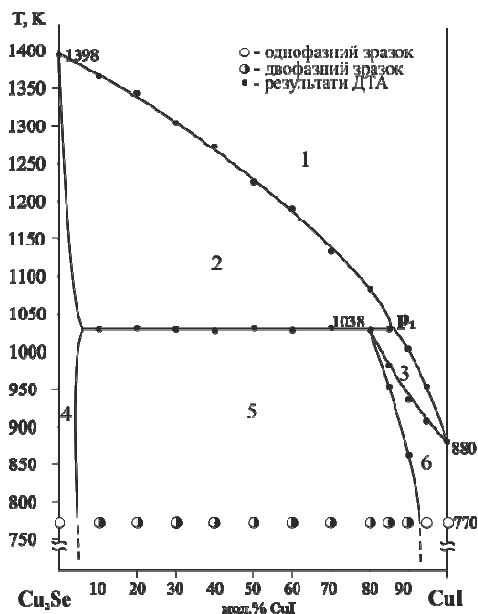


Рис. 1. Діаграма стану системи $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{CuI}$: 1 - L, 2 - L + α , 3 - $\alpha + \epsilon$, 4 - α , 5 - $\alpha + \epsilon$, 6 - ϵ (де α -тверді розчини на основі Cu_2Se , ϵ -тверді розчини на основі CuI).

Система $\text{CuInSe}_2 - \text{CuI}$

Система $\text{CuInSe}_2 - \text{CuI}$ є квазібінарною (Рис.2).

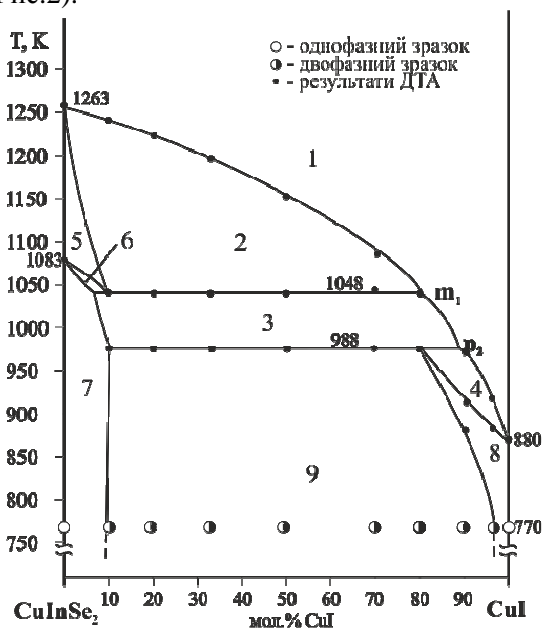


Рис. 2. Діаграма стану системи $\text{CuInSe}_2 - \text{CuI}$: 1 - L, 2 - L + ζ , 3 - L + η , 4 - η , 5 - ζ , 6 - $\zeta + \eta$, 7 - η , 8 - ϵ , 9 - $\eta + \epsilon$, (де ζ і η -тверді розчини на основі ВТМ- та НТМ- CuInSe_2 , ϵ -твердий розчин на основі CuI).

При температурі 1048 К проходить метатектичний нонваріантний процес $\zeta \leftrightarrow \eta$.

$L_{m1} + \eta$. Координати точки L_{m1} 20 мол.% CuInSe_2 , де ζ - і η -тверді розчини на основі ВТМ- та НТМ- CuInSe_2 . При 988 К проходить нонваріантний перитектичний процес $L_{p2} + \eta \leftrightarrow \epsilon$. Координати перитектичної точки 10 мол.% CuInSe_2 . Протяжність ϵ -твердих розчинів становить 20 мол.% CuInSe_2 при цій температурі, η -твердих розчинів – 10 мол.% CuI . Ліквідус системи представлений трьома кривими первинної кристалізації ζ - η - та ϵ -твердих розчинів.

Система $\text{In}_2\text{Se}_3 - \text{CuI}$

Діаграма стану системи є квазібінарною (Рис.3). В досліджуваній системі утворюється сполука $\text{CuIn}_2\text{Se}_3\text{I}$, яка плавиться конгруентно при температурі 1213 К і володіє областю гомогенності біля 15 мол.%. Кристалізується ця сполука в кубічній сингонії, просторова група $F-43m$, період гратки від $a=0,5781(0)$ нм для складу 55 мол.% $\text{CuI} - 45$ мол.% In_2Se_3 до $a=0,5806(9)$ нм для складу 35 мол.% $\text{CuI} - 65$ мол.% In_2Se_3 , що вказує на утворення бертолідної фази (Рис.4).

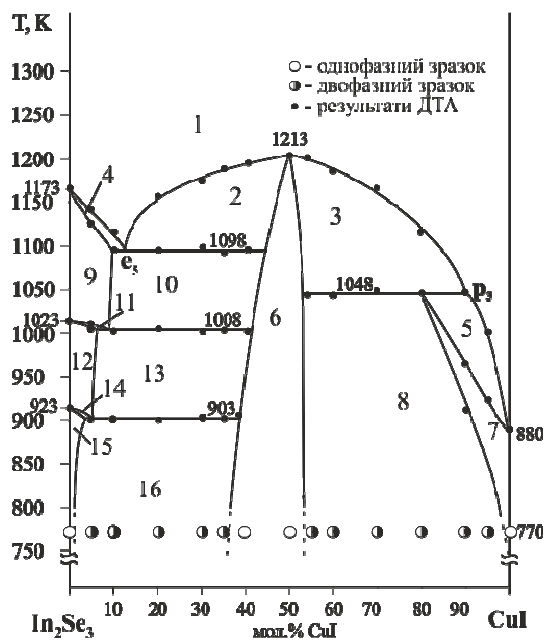


Рис. 3. Діаграма стану системи $\text{In}_2\text{Se}_3 - \text{CuI}$: 1 - L, 2, 3 - L + θ , 4 - L + δ , 5 - L + ϵ , 6 - θ , 7 - ϵ , 8 - $\epsilon + \theta$, 9 - δ , 10 $\delta + \theta$, 11 - $\delta + \gamma$, 12 - γ , 13 - $\gamma + \theta$, 14 - $\gamma + \beta$, 15 - β , 16 - $\beta + \theta$ (де β -, γ -, δ - поліморфні модифікації In_2Se_3 , θ -тверді розчини на основі $\text{CuIn}_2\text{Se}_3\text{I}$, ϵ -тверді розчини на основі CuI).

У системі проходить два нонваріантних процеси за участю рідини: при 1098 К $Le_5 \leftrightarrow \delta + \theta$, де δ -тверді розчини на основі 1- BTM In_2Se_3 , θ -тверді розчини на основі $CuIn_2Se_3I$ та при 1048 К $Lp_3 + \theta \leftrightarrow \epsilon$.

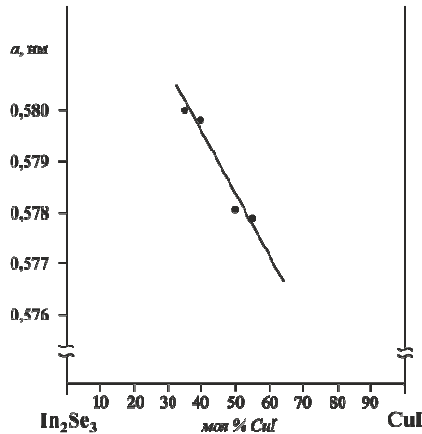


Рис. 4. Зміна періодів комірки для θ -твердого розчину.

Протяжність ϵ -твердих розчинів при цій температурі становить 20 мол.% In_2Se_3 . В підсолідусній області проходить два нонваріантних евтектоїдних процеси, обумовлених існуванням поліморфних перетворень In_2Se_3 . Перший при 1008 К $\delta \leftrightarrow \gamma + \theta$, другий при 903 К $\gamma \leftrightarrow \beta + \theta$.

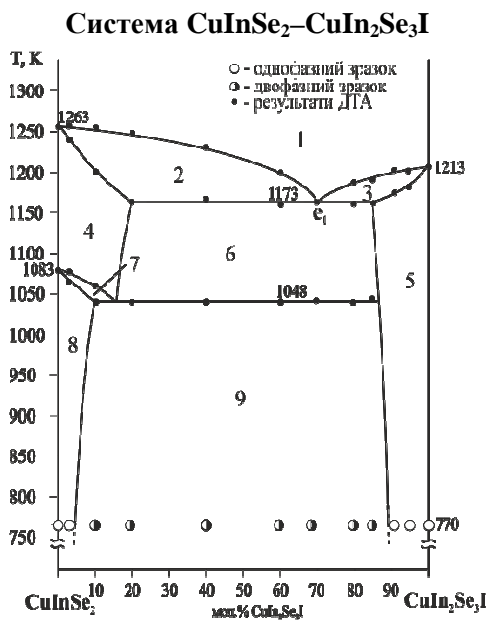


Рис. 5. Діаграма стану системи $CuInSe_2 - CuIn_2Se_3I$:

1 - L, 2 - L + ζ , 3 - L + θ , 4 - ζ , 5 - θ , 6 - $\zeta + \theta$, 7 - $\zeta + \eta$, 8 - η , 9 - $\eta + \theta$ (де ζ -тверді розчини на основі BTM- $CuInSe_2$, η -тверді розчини на основі НТМ- $CuInSe_2$, θ -тверді розчини на основі $CuIn_2Se_3I$).

Досліджувана система (Рис.5) є квазібінарною у всьому концентраційному і температурному інтервалах. При температурі 1173 К в системі проходить нонваріантний евтектичний процес $Le_1 \leftrightarrow \zeta + \theta$, де ζ -тверді розчини на основі BTM- $CuInSe_2$, θ -тверді розчини на основі $CuIn_2Se_3I$. При цій температурі протяжність ζ -твердих розчинів становить 20 мол.% $CuIn_2Se_3I$, θ -твердих розчинів – 14 мол.% $CuInSe_2$. Зміна параметрів комірки з $a=0,5781(0)$ нм до $a=0,5791(7)$ нм для складу 85 мол.% $CuIn_2Se_3I$ – 15 мол.% $CuInSe_2$. При 1048 К в системі відбувається евтектоїдний процес: $\zeta \leftrightarrow \eta + \theta$, де η -твердий розчин на основі НТМ- $CuInSe_2$. Їх протяжність при цій температурі становить 10 мол.% $CuIn_2Se_3I$ і 13 мол.% $CuInSe_2$, зміна параметрів комірки з $a=0,5784$ нм, $c=1,1571$ нм до $a=0,5797(2)$ нм, $c=1,1611(0)$ нм для складу 10 мол.% $CuIn_2Se_3I$ – 90 мол.% $CuInSe_2$.

Політермічний переріз $CuIn_5Se_8 - CuIn_2Se_3I$

Ліквідус перерізу (Рис.6) представлений кривими ab – первинної кристалізації ζ -твердих розчинів та bc – первинної кристалізації θ -твердих розчинів. До площини при 1123 К сходяться об'єми моноваріантних перитектичного $L + \zeta \leftrightarrow CuIn_5Se_8$ (поле 5) та евтектичного $L \leftrightarrow \zeta + \theta$ (поле 4) процесів.

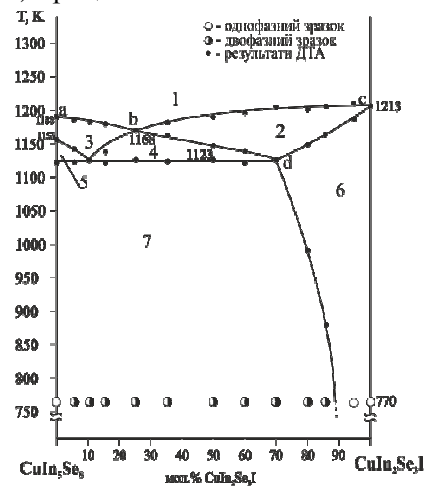


Рис. 6. Політермічний переріз $CuIn_5Se_8 - CuIn_2Se_3I$:

1 - L, 2 - L + θ , 3 - L + ζ , 4 - L + $\zeta + \theta$, 5 - L + $\zeta + CuIn_5Se_8$, 6 - θ , 7 - $CuIn_5Se_8 + \theta$ (де ζ -твердий розчин на основі BTM- $CuInSe_2$, та a,b,c - точки первинної кристалізації, θ - твердий розчин на основі $CuIn_2Se_3I$).

При 1123 К проходить нонваріантний процес: $L + \zeta \leftrightarrow \theta + \text{CuIn}_5\text{Se}_8$, який в зразках даного перерізу завершується зникненням і L і кристалів ζ -твердих розчинів. Нижче 1123 К зразки двофазні CuIn_5Se_8 і θ -тверді розчини, протяжність яких становить більше 10 мол.% при 770 К.

Політермічний переріз $\text{CuIn}_{11}\text{Se}_{17}$ – $\text{CuIn}_2\text{Se}_3\text{I}$

Переріз є квазібінарним лише в підсолідусній області нижче 1073 К і містить θ – тверді розчини і $\text{CuIn}_{11}\text{Se}_{17}$ (Рис.7). Переріз проходить через дві площини нонваріантних перитектичних процесів у квазіпотрійній системі Cu_2Se – In_2Se_3 – CuI .

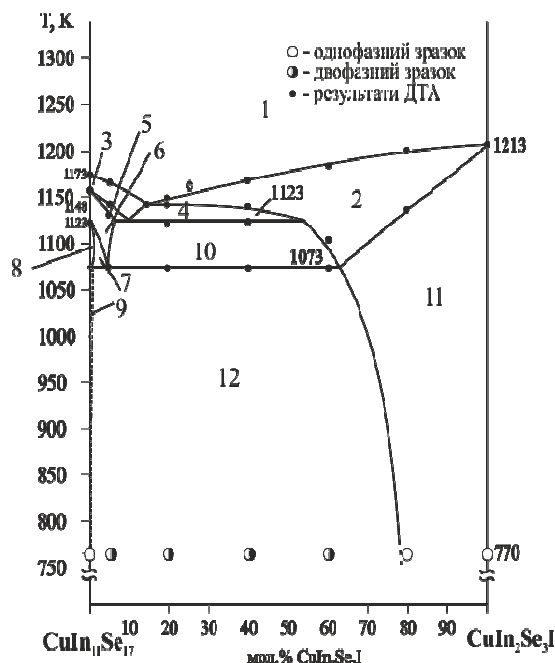


Рис. 7. Політермічний переріз $\text{CuIn}_{11}\text{Se}_{17}$ – $\text{CuIn}_2\text{Se}_3\text{I}$:

1 - L, 2 - L + θ , 3 - L + ζ , 4 - L + ζ + θ , 5 - L + ζ + CuIn_5Se_8 , 6 - L + CuIn_5Se_8 , 7 - L + CuIn_5Se_8 + $\text{CuIn}_{11}\text{Se}_{17}$, 8 - CuIn_5Se_8 + $\text{CuIn}_{11}\text{Se}_{17}$, 9 - $\text{CuIn}_{11}\text{Se}_{17}$, 10 - L + CuIn_5Se_8 + θ , 11 - θ , 12 - $\text{CuIn}_{11}\text{Se}_{17}$ + θ (де ζ -тверді розчини на основі VTM-CuInSe_2 , θ -тверді розчини на основі складу $\text{CuIn}_2\text{Se}_3\text{I}$).

Перша площина відповідає процесу $L + \zeta \leftrightarrow \theta + \text{CuIn}_5\text{Se}_8$, яка на перерізі утворює горизонталь при 1123 К. Нижче цієї горизонталі зразки трифазні $L + \text{CuIn}_5\text{Se}_8 + \theta$, тому що нонваріантний перитектичний процес в зразках перерізу завершується зникненням ζ -твердих розчинів. Дана трифазна площина (поле 10) разом з площею

$L + \text{CuIn}_5\text{Se}_8 + \text{CuIn}_{11}\text{Se}_{17}$ моноваріантного перитектичного процесу утворення $\text{CuIn}_{11}\text{Se}_{17}$ ($L + \text{CuIn}_5\text{Se}_8 \leftrightarrow \text{CuIn}_{11}\text{Se}_{17}$) (поле 7) сходяться до площини нонваріантного перитектичного процесу $L + \text{CuIn}_5\text{Se}_8 \leftrightarrow \theta + \text{CuIn}_{11}\text{Se}_{17}$, при 1073 К. Нижче цієї температури сплави двофазні ($\theta + \text{CuIn}_{11}\text{Se}_{17}$), так як вказаний процес у сплавах перерізу проходить із зникненням і L і CuIn_5Se_8 . Протяжність θ -твердих розчинів при температурі 770 К становить 21 мол. % $\text{CuIn}_{11}\text{Se}_{17}$ при зміні параметрів комірки від $a=0,5781(0)$ нм для $\text{CuIn}_2\text{Se}_3\text{I}$ до $a=0,5779(6)$ нм для крайнього взірця.

Ізотермічний переріз квазіпотрійної системи Cu_2Se – In_2Se_3 – CuI при 770К

Ізотермічний переріз квазіпотрійної системи Cu_2Se – In_2Se_3 – CuI при 770 К побудований за результатами РФА і РСА (Рис.8), виходячи з результатів дослідження усіх перерізів при температурі 770 К сполука CuI кристалізується в кубічній сингонії, пр.гр. $F-43m$, Cu_2Se в кубічній сингонії, пр.гр. $F-43m$, In_2Se_3 кристалізується в гексагональній сингонії, пр.гр. $P6_1$. В системі встановлено існування потрійних сполук: CuInSe_2 , пр.гр. $I-42d$, $a=0,5774$ нм, $c=1,158(3)$ нм, CuIn_5Se_8 , пр.гр. $I-42m$, $a=0,5753$ нм, $c=0,7051$ нм, $\text{CuIn}_7\text{Se}_{11}$, пр.гр. $P3m1$, $a=0,42632$ нм, $c=1,6299(7)$ нм, $\text{CuIn}_{11}\text{Se}_{17}$ шарувата структура не встановлена та тетрарна $\text{CuIn}_2\text{Se}_3\text{I}$, що кристалізується в кубічній сингонії, пр.гр. $F-43m$, $a=0,5781(0)$ нм. На основі всіх вище названих сполук утворюються тверді розчини. Особливо значна область гомогенності існує на основі $\text{CuIn}_2\text{Se}_3\text{I}$ (θ) протяжністю більше 15 мол.% в системі CuI - In_2Se_3 і до 10 мол.% в глибину концентраційного трикутника. Друге місце займає область гомогенності на основі CuInSe_2 до 6 мол.% в системі Cu_2Se – In_2Se_3 і до 10 мол.% в глибину трикутника. Розчинність на основі останніх бінарних і тернарних сполук складає незначні області гомогенності. Між однофазними областями існують двофазні рівноваги: $\alpha - \eta$, $\eta - \epsilon$, $\alpha - \epsilon$, $\eta - \theta$, $\theta - \text{CuIn}_5\text{Se}_8$, $\theta - \text{CuIn}_7\text{Se}_{11}$, $\eta - \text{CuIn}_5\text{Se}_8$, $\text{CuIn}_5\text{Se}_8 - \text{CuIn}_7\text{Se}_{11}$, $\text{CuIn}_7\text{Se}_{11} - \beta$, $\beta - \theta$, $\theta - \epsilon$, $\text{CuIn}_3\text{Se}_5 - \theta$, $\text{CuIn}_{11}\text{Se}_{17} - \theta$, які розділяють систему на відповідні трифазні поля.

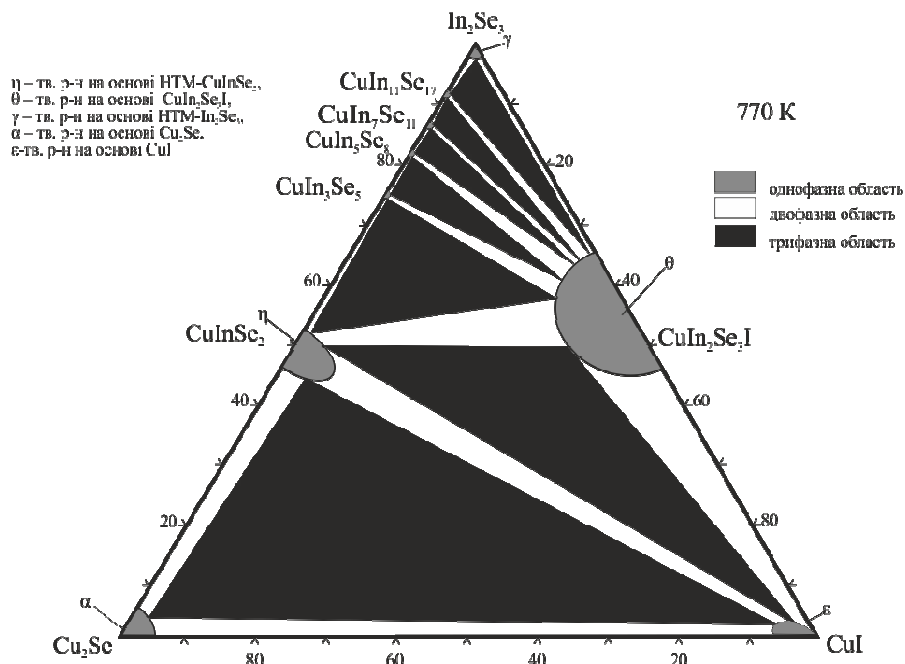


Рис. 8. Ізотермічний переріз квазіпотрійної системи $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{In}_2\text{Se}_3 - \text{CuI}$ при 770 К.

Проекція поверхні ліквідусу квазіпотрійної системи $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{In}_2\text{Se}_3 - \text{CuI}$

Проекція поверхні ліквідусу (Рис.9) складається з полів первинної кристалізації α -твердих розчинів на основі Cu_2Se , Cu_3InSe_3 , ζ -твердих розчинів на основі VTM-CuInSe_2 , η -твердих розчинів на основі HTM-CuInSe_2 , ϵ -твердих розчинів на основі CuI , δ -твердих

розчинів на основі $\text{VTM-In}_2\text{Se}_3$, θ -твердих розчинів на основі сполуки $\text{CuIn}_2\text{Se}_3\text{I}$, сполук CuIn_5Se_8 , $\text{CuIn}_{11}\text{Se}_{17}$. Ці поля розділені 17 моноваріантними кривими та 19 нонваріантними точками, які лежать на відповідних площинах нонваріантних процесів, які наведені в табл. 2 та на квазібінарних системах.

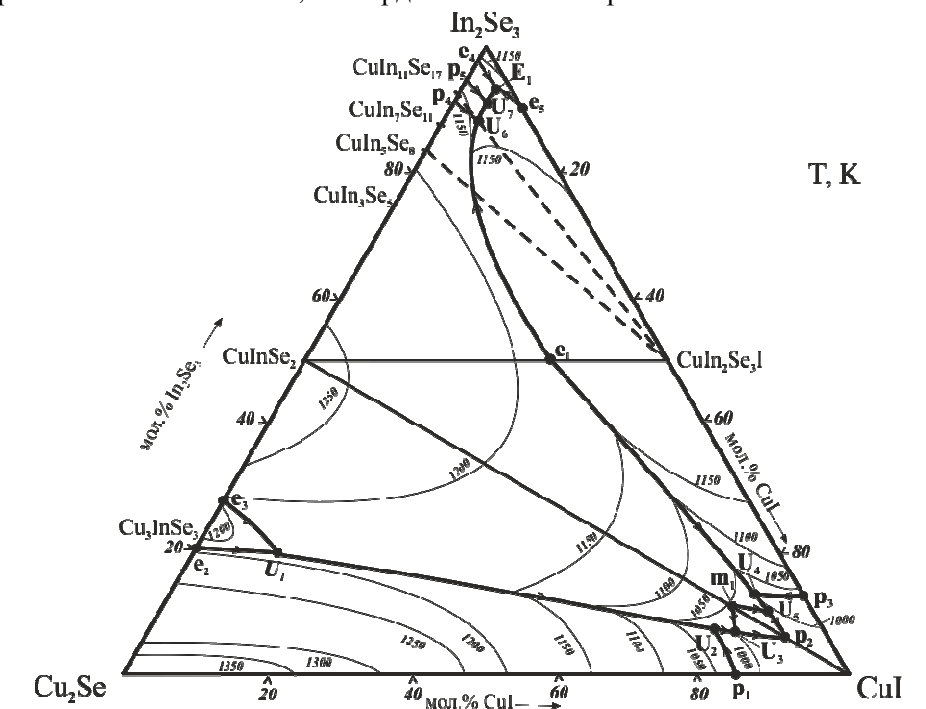


Рис. 9. Проекція поверхні ліквідусу квазіпотрійної системи $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{In}_2\text{Se}_3 - \text{CuI}$.

Таблиця 2. Нонваріантні процеси у квазіпотрійній системі $\text{Cu}_2\text{Se}-\text{In}_2\text{Se}_3-\text{CuI}$

Нонваріантна точка	Рівноважний процес	Температура, К
e ₁	$L \leftrightarrow \theta + \zeta$	1148
e ₂	$L \leftrightarrow \alpha + \text{Cu}_3\text{InSe}_3$	1198
e ₃	$L \leftrightarrow \text{Cu}_3\text{InSe}_3 + \zeta$	1204
e ₄	$L \leftrightarrow \text{CuIn}_{11}\text{Se}_{17} + \delta$	1128
e ₅	$L \leftrightarrow \theta + \delta$	1098
p ₁	$L + \alpha \leftrightarrow \varepsilon$	1038
p ₂	$L + \eta \leftrightarrow \varepsilon$	988
p ₃	$L + \theta \leftrightarrow \varepsilon$	1048
p ₄	$L + \zeta \leftrightarrow \text{CuIn}_5\text{Se}_8$	1157
p ₅	$L + \text{CuIn}_5\text{Se}_8 \leftrightarrow \text{CuIn}_{11}\text{Se}_{17}$	1175
m ₁	$\zeta \leftrightarrow \eta + L$	1048
U ₁	$L + \text{Cu}_3\text{InSe}_3 \leftrightarrow \zeta + \theta$	1070
U ₂	$L + \alpha \leftrightarrow \varepsilon + \zeta$	1010
U ₃	$L + \zeta \leftrightarrow \varepsilon + \eta$	1000
U ₄	$L + \theta \leftrightarrow \varepsilon + \alpha$	1010
U ₅	$L + \zeta \leftrightarrow \varepsilon + \eta$	995
U ₆	$L + \zeta \leftrightarrow \theta + \text{CuIn}_5\text{Se}_8$	1123
U ₇	$L + \text{CuIn}_5\text{Se}_8 \leftrightarrow \theta + \text{CuIn}_{11}\text{Se}_{17}$	1073
E ₁	$L \leftrightarrow \theta + \text{CuIn}_{11}\text{Se}_{17} + \delta$	1055

Як видно з табл. 2, в системі $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{In}_2\text{Se}_3 - \text{CuI}$ проходить ряд нонваріантних перитектичних процесів, на площинах яких лежать перехідні точки та евтектичні нонваріантні процеси. Частина сполук утворюється за перитектичними реакціями CuIn_5Se_8 , $\text{CuIn}_{11}\text{Se}_{17}$ або твердофазними CuIn_3Se_5 , $\text{CuIn}_7\text{Se}_{11}$. Саме з останнім фактором пов'язано те, що ці дві сполуки не мають областей первинної кристалізації на проекції поверхні ліквідусу.

Висновки

Методами РФА, РСА та ДТА досліджена і побудована квазіпотрійна система $\text{Cu}_2\text{Se}-\text{In}_2\text{Se}_3-\text{CuI}$. В ній виявлений тетраарний халькогалогенід $\text{CuIn}_2\text{Se}_3\text{I}$, який плавиться конгруентно при 1213 К, є бертолідом і розчиняється при температурі 770 К більше 10 мол.% In_2Se_3 і біля 4 мол.% CuI . Крім того в системі виявлені значні області гомогенності на основі CuInSe_2 та $\text{CuIn}_2\text{Se}_3\text{I}$. Побудовано ізотермічний переріз при 770 К та проекцію поверхні ліквідусу на

концентраційний трикутник. Встановлено фазові рівноваги в даній системі.

Список використаних джерел

- Zmiy O.F., Mishchenko I.A., Oleksyuk I.D. Phase equilibria in the quasi-ternary system $\text{Cu}_2\text{Se}-\text{CdSe}-\text{In}_2\text{Se}_3$. *Journal of Alloys and Compounds*. 2004, 367, 49–57.
- Range K.J., Range K.J., Huebner H.J., Teil B. Hochdrucksysteme quaternarer Chalkogenid-halogenide $\text{AB}_2\text{X}_3\text{Y}$ (A-Cu, Ag; B-In; X-S, Se, Te; Y-Cl, Br, I). *Anorganische Chemie, Organische Chemie*. 1983, 38, 155–160.
- Асадов Ю.Г., Джабраилова Г.А., Насиров В.И. Структурные превращения в Cu_2Se . *Изв. АН СССР. Неорганические материалы*. 1972, 8(6), 1144–1146.
- Медведева З.С., Гулиев Т.Н. Выращивание монокристаллов селенида индия из газовой фазы. *Изв. АН СССР. Неорганические материалы*. 1965, 1(6), 848–852.
- Pfützner A., Lutz H.D. Redetermination of the crystal structure of $\gamma\text{-In}_2\text{Se}_3$ by twin crystal X-Ray method. *J. Solid State Chem*. 1996, 124, 305–308.
- Popovic S., Tonejc A., Grzeta-Plencovic B., Celustka B., Trojko R. Revised and new crystal data

for indium selenides. *J. Appl. Cryst.* 1979, 12, 416–420.

7. Брауэр Г., Вайгель Ф., Кюнль Х., Ниман У., Пуфф Х., Сиверс Р., Хаас А., Хелмбрехт И., Эрлих П. Руководство по неорганическому синтезу. Москва: *Мир*, 1985, 4, С. 447.

8. Yude Y., H. Boysen, H. Schulz. Neutron powder investigation of CuI. *Zeitschrift fuer Kristallographie.* 1990, 191, 79–91.

9. Boehnke U. C., Kuhn G. Phase relations in the ternary system Cu-In-Se. *J. mat. Sci.* 1987, 22, 1635–1641.

10. Риган М.Ю., Ткаченко В.И., Стасюк Н.П., Новикова Л.Г. Получение, область существования и некоторые свойства соединения CuInSe_2 . *Высокочистые вещества.* 1990, 2, 126–132.

11. Hanada T., Yamana A., Nakamura Y., Nittono O., Wada T. Crystal structure of CuIn_3Se_5 semiconductor studied using electron and X-ray diffractions.

Japanese Journal of Applied Physics. 1997, 36, 1494–1497.

12. Honle W., Kuhn G., Boehnke U.C. Crystal structures of two quenched Cu-In-Se phases. *Cryst.Res.Technol.* 1988, 23(10-11), 1347–1354.

13. Tell B., Shay J. L., Kasper H.M. Room-Temperature electrical properties of ten I-III-V-VI₂ semiconductors. *J. Appl. Phys.* 1972, 43(5), 2469–2470.

14. Ivashchenko I.A., Zmiy O.F., Olekseyuk I.D. Crystal structure of the $\text{CuIn}_7\text{Se}_{11}$ compound. *Journal of Alloys and Compounds.* 2004, 1-2, 121–124.

15. Погодін А.І., Кохан О.П., Малаховська Т.О., Філеп М.Й. Фізико-хімічна взаємодія в системах $\text{CuBr(I)-Cu}_2\text{Se}$. *Наук. вісник Ужгород. ун-ту (Сер. Хімія).* 2017, 2(38), 8–10.

Стаття надійшла до редакції: 21.05.2019.

PHASE EQUILIBRIUM IN THE $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{In}_2\text{Se}_3 - \text{CuI}$ QUASI-TERNARY SYSTEM

Olekseyuk I.D., Kozak V.S., Ivashchenko I.A., Pankevych V.Z.

*Lesya Ukrainka Eastern European National University,
43025 Lutsk, prosp. Voli, 13
e-mail: inna.ivashchenko05@gmail.com*

The interaction between the components in the $\text{Cu}_2\text{Se}-\text{In}_2\text{Se}_3-\text{CuI}$ system has been investigated by methods of direct synthesis, X-ray analysis and differential-thermal analysis. Four phase diagrams, two polythermal sections, the isothermal section at 770 K and the liquidus surface projection of the $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{In}_2\text{Se}_3 - \text{CuI}$ system have been constructed. The presence of solid solutions based on binary and ternary compounds has been found.

The isothermal section of the $\text{Cu}_2\text{Se}-\text{In}_2\text{Se}_3-\text{CuI}$ quasi-ternary system at 770 K has been built based on the results of the X-ray analysis. At 770 K, the CuI compound crystallizes in sp.gr. $F-43m$, Cu_2Se compound crystallizes in sp.gr. $F-43m$, In_2Se_3 compound crystallizes in sp.gr. $P6_1$. The existence of ternary compounds CuInSe_2 , CuIn_5Se_8 , $\text{CuIn}_7\text{Se}_{11}$, $\text{CuIn}_{11}\text{Se}_{17}$, $\text{CuIn}_2\text{Se}_3\text{I}$ has been established in the system. The existence of the region of homogeneity based on $\text{CuIn}_2\text{Se}_3\text{I}$ up to 15 mol.% in the system $\text{CuI}-\text{In}_2\text{Se}_3$ and up to 15 mol.% in the concentration triangle has been established. Binary and ternary compounds form small areas of homogeneity, except CuInSe_2 . Homogeneity on the basis of CuInSe_2 up to 6 mol% in the $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{In}_2\text{Se}_3$ system and up to 10 mol% in the depth of the triangle occupies second place.

The liquidus surface projection of the system has been built on the literature data and our own results. The projection consists of the primary crystallization fields of the α -solid solutions based on $\text{HTM}-\text{Cu}_2\text{Se}$, Cu_3InSe_3 , ζ -solid solutions based on $\text{HTM}-\text{CuInSe}_2$, η -solid solutions based on $\text{LTM}-\text{CuInSe}_2$, ε -solid solutions based on CuI, δ -solid solutions based on $\text{HTM}-\text{In}_2\text{Se}_3$, θ -solid solutions based on the $\text{CuIn}_2\text{Se}_3\text{I}$, CuIn_5Se_8 , $\text{CuIn}_{11}\text{Se}_{17}$ compounds. These fields are separated by 17 monovariant curves and 19 nonvariant points that lie on the corresponding planes of nonvariant four-phase processes and in quasi-binary systems. Some of the compounds were formed by peritectic

reactions (CuIn_5Se_8 , $\text{CuIn}_{11}\text{Se}_{17}$) or solid phase reactions (CuIn_3Se_5 , $\text{CuIn}_7\text{Se}_{11}$). These two compounds do not have the areas of primary crystallization on the surface of the liquid surface.

Keywords: quasi-ternary system; phase equilibrium; isothermal section; solid solutions; liquidus surface projection.

Reference

1. Zmiy O.F., Mishchenko I.A., Olekseyuk I.D. Phase equilibria in the quasi-ternary system Cu_2Se – CdSe – In_2Se_3 . *Journal of Alloys and Compounds*. 2004, 367, 49–57.
2. Range K.J., Range K.J., Huebner H.J., Teil B. Hochdrucksysteme quaternaerer Chalkogenidhalogenide $\text{AB}_2\text{X}_3\text{Y}$ (A-Cu, Ag; B-In; X-S, Se, Te; Y-Cl, Br, I). *Anorganische Chemie, Organische Chemie*. 1983, 38, 155–160.
3. Asadov Yu.G., Dzhabrailova G.A., Nasirov V.I. Structural transformations in Cu_2Se . *Izv. USSR Academy of Sciences. Inorgan. Materials*. 1972, 8(6), 1144–1146 (in Russ.).
4. Medvedeva Z.S., Guliev T.N. Growing single crystals of the indium selenide from the gas phase. *Izv. USSR Academy of Sciences. Inorgan. Materials*. 1965, 1(6), 848–852 (in Russ.).
5. Pfitzner A., Lutz H.D. Redetermination of the crystal structure of γ - In_2Se_3 by twin crystal X-Ray method. *J. Solid State Chem*. 1996, 124, 305–308.
6. Popovic S., Tonejc A., Grzeta-Plencovic B., Celustka B., Trojko R. Revised and new crystal data for indium selenides. *J. Appl. Cryst.* 1979, 12, 416–420.
7. Brauer G., Vaygel F., Kyunl H., Niman U., Puff H., Sivers R., Haas A., Helmbrecht I., Erlih P. Rukovodstvo po neorganicheskomu sintezu. Moskva: *Mir*, 1985, 4, S. 447 (in Russ.).
8. Yude Y., H. Boysen, H. Schulz. Neutron powder investigation of CuI . *Zeitschrift fuer Kristallographie*. 1990, 191, 79–91.
9. Boehnke U. C., Kuhn G. Phase relations in the ternary system Cu – In – Se . *J. mat. Sci.* 1987, 22, 1635–1641.
10. Rigan M.Yu., Tkachenko V.I., Stasyuk N.P., Novikova L.G. Poluchenie, oblast suschestvovaniya i nekotorie svoystva soedineniya CuInSe_2 . *Vyisokochistyie veschestva*. 1990, 2, 126–132 (in Russ.).
11. Hanada T., Yamana A., Nakamura Y., Nittono O., Wada T. Crystal structure of CuIn_3Se_5 semiconductor studied using electron and X-ray diffractions. *Japanese Journal of Applied Physics*. 1997, 36, 1494–1497.
12. Honle W., Kuhn G., Boehnke U.C. Crystal structures of two quenched Cu – In – Se phases. *Cryst. Res. Technol.* 1988, 23(10-11), 1347–1354.
13. Tell B., Shay J. L., Kasper H.M. Room-Temperature electrical properties of ten I-III-V-VI₂ semiconductors. *J. Appl. Phys.* 1972, 43(5), 2469–2470.
14. Ivashchenko I.A., Zmiy O.F., Olekseyuk I.D. Crystal structure of the $\text{CuIn}_7\text{Se}_{11}$ compound. *Journal of Alloys and Compounds*. 2004, 1-2, 121–124.
15. Pogodin A.I., Kohan O.P., Malakhovskaya T.O., Filep M.I. Physicochemical interaction in CuBr (I) – Cu_2Se systems. *Sci. Bull. Uzhh. Univ. Ser. Chem.* 2017, 2(38), 8–10 (in Ukr.).