

УДК 544.344.016:54(56+68)'23

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

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

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

Система  $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{Ga}_2\text{Se}_3 - \text{In}_2\text{Se}_3$  є перспективною для дослідження, тому що в ній можливе утворення твердих розчинів на основі бінарних та тернарних халькогенідів, які вже мають широке практичне використання, як матеріали для напівпровідникової техніки, нелінійної оптики, сонячної енергетики, тощо. Автори [1] досліджували систему  $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{Ga}_2\text{Se}_3 - \text{In}_2\text{Se}_3$  через підвищений інтерес до сполук  $\text{CuInSe}_2$  та  $\text{CuGaSe}_2$  та неперервного ряду твердих розчинів зі структурою халькопіриту (пр. гр. *I-42d*) на їх основі, які застосовують при виготовленні сонячних елементів, проте у повному концентраційному інтервалі система не досліджувалася, при синтезі зразків сплави охолоджували до кімнатної температури без гартування, проекція поверхні ліквідусу не будувалася, це викликало наш інтерес до цієї системи. Особлива увага буде зосереджена на області  $\text{CuGaSe}_2\text{-Ga}_2\text{Se}_3\text{-In}_2\text{Se}_3\text{-CuInSe}_2$ , оскільки саме тут очікуємо утворення великих областей твердих розчинів на основі тернарних фаз та проходження більшості нонваріантних процесів.

### Квазібінарна система $\text{Cu}_2\text{Se-Ga}_2\text{Se}_3$

Фазові рівноваги в квазібінарній системі  $\text{Cu}_2\text{Se-Ga}_2\text{Se}_3$  досліджувались в роботі [2]. В системі встановлено існування двох сполук:  $\text{CuGaSe}_2$ ,  $\text{CuGa}_3\text{Se}_5$ .  $\text{CuGaSe}_2$  і  $\text{CuGa}_3\text{Se}_5$  утворюються за перитектичними реакціями  $\text{Lp}_1 + \gamma \leftrightarrow \alpha\text{-CuGaSe}_2$  (1303 K) і  $\text{Lp}_2 + \gamma \leftrightarrow \delta\text{-CuGa}_3\text{Se}_5$  (1333 K). Між  $\mu\text{-Cu}_2\text{Se}$  і  $\alpha\text{-CuGaSe}_2$  відбувається евтектична реакція  $\text{Le}_1 \leftrightarrow \mu + \alpha$ , координати точки евтектики становлять 15 мол.%  $\text{Ga}_2\text{Se}_3$  і 1235 K. Було встановлено існування  $\gamma$ -фази з невідомою

структурою, яка має область гомогенності 56-72 мол.%  $\text{Ga}_2\text{Se}_3$ .  $\alpha\text{-CuGaSe}_2$  кристалізується в структурі халькопіриту, пр. гр. *I-42d*.  $\delta\text{-CuGa}_3\text{Se}_5$  кристалізується в тетрагональній сингонії, пр. гр. *I-42m* [3].  $\gamma$ -Тверді розчини на основі ВТМ  $\text{Ga}_2\text{Se}_3$  простягаються до 11 мол.%  $\text{Cu}_2\text{Se}$ ,  $\mu$ -тверді розчини на основі ВТМ  $\text{Cu}_2\text{Se}$  простягаються до 6 мол.%  $\text{Ga}_2\text{Se}_3$  при 1070 K. Кристалографічні дані для сполук наведені в табл. 1.

### Квазібінарна система $\text{Cu}_2\text{Se-In}_2\text{Se}_3$

У роботі [4] досліджена система  $\text{Cu}_2\text{Se-In}_2\text{Se}_3$ . У зоні концентрації від 0-50 мол.%  $\text{In}_2\text{Se}_3$  було встановлено існування сполуки  $\text{Cu}_3\text{InSe}_3$ , яка плавиться конгруентно при 1207 K і розкладається при 1180 K за евтектоїдним процесом  $\text{Cu}_3\text{InSe}_3 \leftrightarrow \mu + \beta$  (де  $\mu$  – тверді розчини на основі ВТМ  $\text{Cu}_2\text{Se}$ ,  $\beta$  – тверді розчини на основі ВТМ  $\text{CuInSe}_2$ ). Ця фаза утворює дві евтектики з  $\text{Cu}_2\text{Se}$  і  $\text{CuInSe}_2$  при 21 мол.%  $\text{In}_2\text{Se}_3$  (1198 K) і 27 мол.%  $\text{In}_2\text{Se}_3$  (1204 K).  $\beta$ -тверді розчини на основі ВТ-модифікації  $\text{CuInSe}_2$  досягає 6 мол.% (1204 K). При 1051 K вони розкладається за евтектоїдним процесом:  $\beta \leftrightarrow \mu + \alpha$  (де  $\alpha$ -тверді розчини на основі НТМ  $\text{CuInSe}_2$ ). В підсистемі  $\text{CuInSe}_2\text{-In}_2\text{Se}_3$  встановлено існування потрійних сполук з композиціями  $\text{Cu}_7\text{In}_{13}\text{Se}_{23}$  і  $\text{Cu}_2\text{In}_4\text{Se}_7$ , які утворюються за твердофазними реакціями і розкладаються при температурі вище, ніж температура відпалу. Сполуки  $\text{CuIn}_3\text{Se}_5$  та  $\text{CuIn}_7\text{Se}_{11}$  також утворюються твердофазно і стабільні при температурі відпалу. Ще дві сполуки,  $\text{CuIn}_5\text{Se}_8$  та  $\text{CuIn}_{11}\text{Se}_{17}$ , утворюються інконгруентно за реакціями  $\text{L} + \beta\text{-CuInSe}_2 \leftrightarrow \text{CuIn}_5\text{Se}_8$  (1157 K) та  $\text{L} + \text{CuIn}_5\text{Se}_8 \leftrightarrow$

$\text{CuIn}_{11}\text{Se}_{17}$  (1143 K) відповідно і стабільні при температурі відпалу. Між  $\text{CuIn}_{11}\text{Se}_{17}$  та  $\lambda$ -твердими розчинами на основі 3-BTM  $\text{In}_2\text{Se}_3$  евтектика утворюється з координатами 97 мол.%  $\text{In}_2\text{Se}_3$  і 1128 K. Кристалографічні дані для сполук наведені в таблиці 1.

### Квазібінарна система

#### $\text{Ga}_2\text{Se}_3 - \text{In}_2\text{Se}_3$

За результатами РФА і ДТА побудована діаграма стану системи  $\text{Ga}_2\text{Se}_3 - \text{In}_2\text{Se}_3$  [5, 6]. В системі зафіксовано існування двох тернарних фаз  $(\text{Ga}_{0,6}\text{In}_{0,4})_2\text{Se}_3$  ( $\gamma_2$ ), яка утворюється твердофазно та  $(\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x)_2\text{Se}_3$ ,  $0,57 \leq x \leq 0,88$  при 820 K ( $\gamma_1$ ), яка плавиться конгруентно, кристалізується в пр. гр.  $P6_1$ . В системі проходять нонваріантні евтектичні реакції  $\text{Le}_1 \leftrightarrow \varepsilon + \gamma_1$  і  $\text{Le}_2 \leftrightarrow \lambda + \gamma_1$  при температурах 1150 K і 1130 K, відповідно, де  $\varepsilon$  – тверді розчини на основі  $\text{Ga}_2\text{Se}_3$ , що кристалізуються в кубічній структурі, пр. гр.  $F-43m$ ,  $\lambda$  – тверді розчини на основі 3-BTM  $\text{In}_2\text{Se}_3$ . Протяжність  $\varepsilon$ -твердих розчинів становить 17 мол.%  $\text{In}_2\text{Se}_3$  та  $\eta$ -твердих розчинів – до 5 мол.%  $\text{Ga}_2\text{Se}_3$  при 820 K,  $\gamma_2$  має область гомогенності від 32 до 42 мол.%  $\text{In}_2\text{Se}_3$  при 820 K та кристалізується в гексагональній сингонії, пр. гр.  $P6_1$ .

#### Система $\text{CuInSe}_2 - \text{CuGaSe}_2$

Фазова діаграма системи  $\text{CuInSe}_2 - \text{CuGaSe}_2$  наведена в роботі [7]. В даній системі утворюється неперервний ряд твердих розчинів між компонентами. Для кожного потрійного компонента зафіксовані два теплових ефекти, 1318 K і 1361 K для  $\text{CuGaSe}_2$ , 1083 K і 1259 K для  $\text{CuInSe}_2$ . Подібні фазові перетворення спостерігаються для всіх твердих розчинів  $\text{CuGa}_x\text{In}_{1-x}\text{Se}_2$  у повному діапазоні концентрацій. Кристали мають структурний тип халькопіриту і р-тип провідності.

### Квазіпотрійна система

#### $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{Ga}_2\text{Se}_3 - \text{In}_2\text{Se}_3$

Автори [1] дослідили систему  $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{Ga}_2\text{Se}_3 - \text{In}_2\text{Se}_3$  через підвищений інтерес до сполук  $\text{CuInSe}_2$  та  $\text{CuGaSe}_2$  та неперервного ряду твердих розчинів зі структурою халькопіриту (пр. гр.  $I-42d$ ) на їх основі, які застосовують при виготовленні сонячних елементів. У повному концентраційному інтервалі система не досліджувалася. Авто-

рами також зафіксоване існування НРТР між сполуками  $\text{CuGa}_3\text{Se}_5$  і  $\text{CuIn}_3\text{Se}_5$  зі структурою модифікованого станіту (пр. гр.  $I-42m$ ), який простягається в ширину від 16,7 мол.%  $\text{Cu}_2\text{Se}$  до 40,5 мол.%  $\text{Cu}_2\text{Se}$ . Остаточна кристалічна структура не була встановлена. При синтезі зразків сплави охолоджували до кімнатної температури без гартування.

**Таблиця 1.** Кристалографічні характеристики поліморфних модифікацій бінарних та тернарних сполук квазіпотрійної системи  $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{Ga}_2\text{Se}_3 - \text{In}_2\text{Se}_3$  та твердих розчинів на їх основі

Сполука	Інт. існ., К	Пр. гр.	Параметри комірки, нм
$\mu'$ - $\text{Cu}_2\text{Se}$ (HTM)	293–404	$C2/c$	$a=0,71379(4)$ , $b=1,23823(7)$ , $c=2,73904(9)$ , $\beta=94,308^\circ$ [2]
$\mu$ - $\text{Cu}_2\text{Se}$ (BTM)	404–1421	$F-43m$	$a=0,584$ [2]
$\gamma'$ - $\text{Ga}_2\text{Se}_3$ (HTM)	293–1003	$Cc$	$a=0,66608(3)$ , $b=1,16516(4)$ , $c=0,66491(3)$ , $\beta=108,840(5)^\circ$ [2]
$\gamma$ - $\text{Ga}_2\text{Se}_3$ (BTM)	1003–1278	$F-43m$	$a=0,5429(5)$ [5]
$\delta$ - $\text{In}_2\text{Se}_3$ (HTM)	293–473	$P6_3$	$a=1,600$ , $c=1,924$ [4]
$\eta$ - $\text{In}_2\text{Se}_3$ (1-BTM)	473–923	$P6_3/mm_c$	$a=0,696$ , $c=1,912$ [5]
$\chi$ - $\text{In}_2\text{Se}_3$ (2-BTM)	923–1023	$P6_1$	$a=0,711(2)$ , $c=1,934(3)$ [5]
$\lambda$ - $\text{In}_2\text{Se}_3$ (3-BTM)	1023–1173	$P-3m$	$a=0,4014(8)$ , $c=0,964(1)$ [6]
$\text{CuGaSe}_2$ ( $\alpha$ )	293–1303	$I-42d$	$a=0,55963$ , $c=1,10036$ [7]
$\text{CuGa}_3\text{Se}_5$ ( $\delta$ )	293–1333	$I-42m$	$a=0,5508(3)$ , $c=1,0972(1)$ [3]
$\alpha$ - $\text{CuInSe}_2$ (HTM)	293–1070	$I-42d$	$a=0,5773(5)$ , $c=1,155(1)$ [7]
$\beta$ - $\text{CuInSe}_2$ (BTM)	1070–1204	–	---[7]
$\text{CuIn}_3\text{Se}_5$ ( $\delta'$ )	293–1046	$I-42m$	$a=0,57539(3)$ , $c=1,1519(1)$ [4]
$\text{CuIn}_5\text{Se}_8$	293–1157	$R3m$	_ [4]
$\text{CuIn}_7\text{Se}_{11}$	293–1010	$P-3m$	$a=0,40263(2)$ , $c=1,62992(7)$ [4]

## Експериментальна частина

Зразки синтезували сплавленням розрахованих і зважених простих речовин Cu – 99.99 wt. %, Ga – 99.999 wt. %, In – 99.999 wt. %, Se – 99.9997 wt. % у вакуумованих до залишкового тиску 0.133 Па і запаяних ампулах. Синтез проводили в печі шахтного типу з системою регулювання і підтримки температури з точністю  $\pm 5$  К. Ампули нагрівали до максимальної температури 1370 К зі швидкістю 10 К/год. При максимальній температурі зразки витримувалися 3 год. Гомогенізаційний відпал проводився при температурі 820 К протягом 300 годин. Після відпалу ампули зі зразками загартовували у 25 %-ому водному розчині NaCl.

Отримані зразки досліджували методами рентгенофазового (РФА) та диференційно-термічного аналізів (ДТА). Дифрактограми зразків отримані з допомогою порошкового дифрактометра ДРОН-4-13 (CuK $\alpha$ -випромінювання,  $10^\circ < 2\theta < 80^\circ$ , крок зйомки  $0,05^\circ$ , експозиція в точці – 4 с). Рентгенофазовий аналіз проводився за допомогою пакету програм PowderCell-2, PDWin-2. ДТА проводили з використанням Pt/Pt-Rh термопари на установці, що складається з печі «Термодент» і двохкоординатного самописця НЗ07-1 ХУ.

## Результати та їх обговорення

### Квазіпотрійна система

#### Cu<sub>2</sub>Se–Ga<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>–In<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>

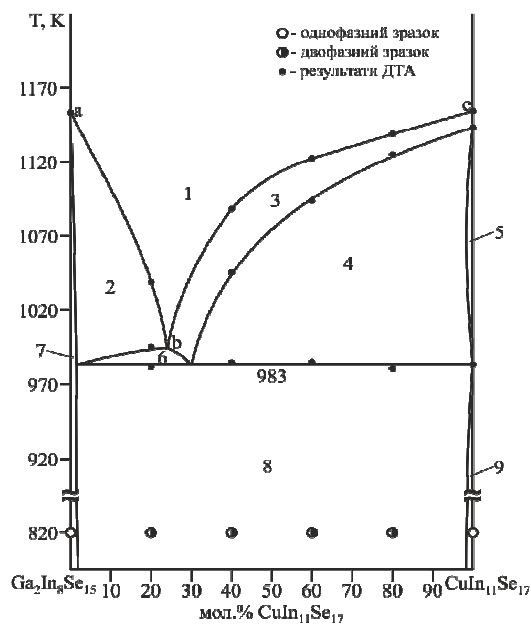
Як видно з огляду літературних даних, бінарні сполуки Cu<sub>2</sub>Se, Ga<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>, In<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> плавляться конгруентно і можуть виступати компонентами квазіпотрійної системи.

### Політермічний переріз

#### CuIn<sub>11</sub>Se<sub>17</sub>–Ga<sub>2</sub>In<sub>8</sub>Se<sub>15</sub>

Переріз досліджений методами ДТА і РФА (Рис.1). Ліквідус перерізу складається з кривих ab – первинної кристалізації  $\gamma_1$ -фази на основі Ga<sub>2</sub>In<sub>8</sub>Se<sub>15</sub> та bc – первинної кристалізації CuIn<sub>5</sub>Se<sub>8</sub>. Нижче ліквідусу знаходяться об'єми трифазних моноваріантних процесів: евтектичного L  $\leftrightarrow$   $\gamma_1$  + CuIn<sub>5</sub>Se<sub>8</sub> та перитектичного L + CuIn<sub>5</sub>Se<sub>8</sub>  $\leftrightarrow$  CuIn<sub>11</sub>Se<sub>17</sub>, існування якого обумовлене перитектичним характером утворення CuIn<sub>11</sub>Se<sub>17</sub> в системі Cu<sub>2</sub>Se – In<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>. Вказані

трифазні об'єми сходяться до площини нонваріантного перитектичного процесу L<sub>U5</sub> + CuIn<sub>5</sub>Se<sub>8</sub>  $\leftrightarrow$   $\gamma_1$  + CuIn<sub>11</sub>Se<sub>17</sub> при 983 К. Оскільки даний переріз співпадає із з'єднуючою прямою перитектичної площини, тому нижче 983 К сплави двофазні ( $\gamma_1$  + CuIn<sub>11</sub>Se<sub>17</sub>), оскільки перитектичний процес завершується і зникненням рідини L і кристалів CuIn<sub>5</sub>Se<sub>8</sub>.



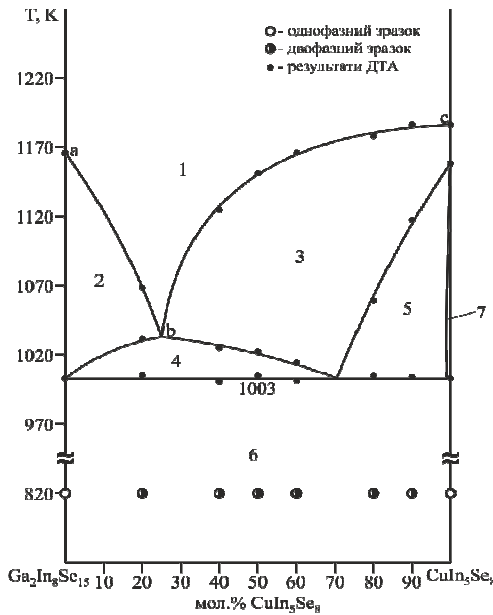
**Рис. 1.** Політермічний переріз Ga<sub>2</sub>In<sub>8</sub>Se<sub>15</sub>–CuIn<sub>11</sub>Se<sub>17</sub>: 1 – L, 2 – L +  $\gamma_1$ , 3 – L + CuIn<sub>5</sub>Se<sub>8</sub>, 4 – L + CuIn<sub>5</sub>Se<sub>8</sub> + CuIn<sub>11</sub>Se<sub>17</sub>, 5 – CuIn<sub>5</sub>Se<sub>8</sub> + CuIn<sub>11</sub>Se<sub>17</sub>, 6 – L +  $\gamma_1$  + CuIn<sub>5</sub>Se<sub>8</sub>, 7 –  $\gamma_1$ , 8 –  $\gamma_1$  + CuIn<sub>11</sub>Se<sub>17</sub>, 9 – CuIn<sub>11</sub>Se<sub>17</sub> (де  $\gamma_1$  – фаза, що утворюється в системі Ga<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> – In<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> на основі Ga<sub>2</sub>In<sub>8</sub>Se<sub>15</sub>).

### Політермічний переріз

#### Ga<sub>2</sub>In<sub>8</sub>Se<sub>15</sub>–CuIn<sub>5</sub>Se<sub>8</sub>

Переріз досліджений методами ДТА і РФА (Рис.2). Ліквідус перерізу складається з кривих ab – первинної кристалізації  $\gamma_1$ -фази на основі Ga<sub>2</sub>In<sub>8</sub>Se<sub>15</sub>, bc – первинної кристалізації  $\beta$ -твердих розчинів на основі ВТМ CuInSe<sub>2</sub>. Нижче ліквідусу знаходиться трифазний об'єм евтектичного моноваріантного процесу L+ $\beta$ + $\gamma_1$  та моноваріантного перитектичного процесу L+ $\beta$ +CuIn<sub>5</sub>Se<sub>8</sub>, що обумовлене перитектичним характером утворення CuIn<sub>5</sub>Se<sub>8</sub> за реакцією L +  $\beta$   $\leftrightarrow$  CuIn<sub>5</sub>Se<sub>8</sub> в системі Cu<sub>2</sub>Se – In<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>. Дані об'єми сходяться до площини нонваріантного перитектичного процесу L<sub>U4</sub> +  $\beta$   $\leftrightarrow$  CuIn<sub>5</sub>Se<sub>8</sub> +  $\gamma_1$  при 1003 К і на вказаному перерізі він закінчується зникненням і L і  $\beta$ -фази, оскільки переріз співпадає із з'єднуючою

прямою площини нонваріантного перитектичного процесу. При 820 К РФА підтвердив двохфазність зразків перерізу, які містять фази  $\text{CuIn}_5\text{Se}_8$  та  $\gamma_1$ .



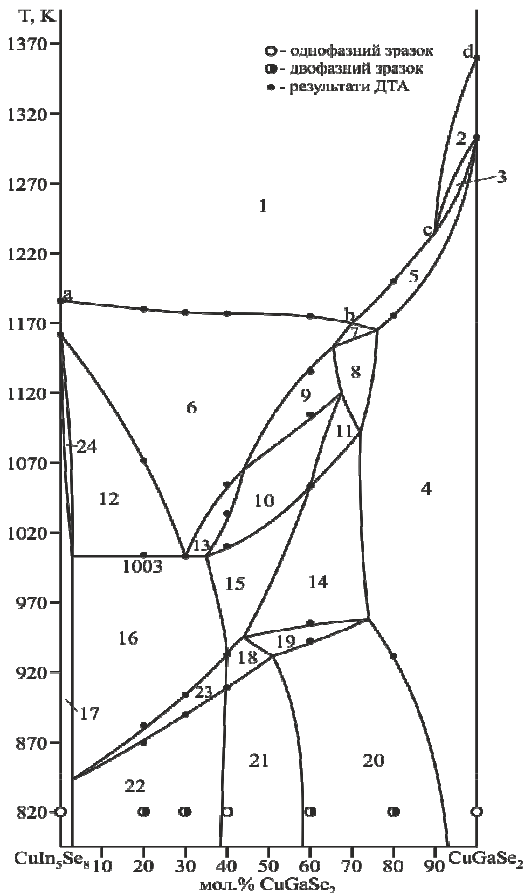
**Рис.2.** Політермічний переріз  $\text{Ga}_2\text{In}_8\text{Se}_{15}\text{-CuIn}_5\text{Se}_8$ : 1 – L, 2 – L +  $\gamma_1$ , 3 – L +  $\beta$ , 4 – L +  $\gamma_1$  +  $\beta$ , 5 – L +  $\beta$  +  $\text{CuIn}_5\text{Se}_8$ , 6 –  $\text{CuIn}_5\text{Se}_8$  +  $\gamma_1$ , 7 –  $\text{CuIn}_5\text{Se}_8$  +  $\beta$  (де  $\gamma_1$  – фаза, що утворюється в системі  $\text{Ga}_2\text{Se}_3$  –  $\text{In}_2\text{Se}_3$  на основі  $\text{Ga}_2\text{In}_8\text{Se}_{15}$ ,  $\beta$  – тверді розчини на основі ВТМ  $\text{CuInSe}_2$ ).

### Політермічний переріз $\text{CuIn}_5\text{Se}_8\text{-CuGaSe}_2$

Вказаний переріз досліджений методами ДТА і РФА (Рис.3). Ліквідус перерізу складається з кривих ab – первинної кристалізації  $\beta$ -твердих розчинів, bc –  $\alpha$ -твердих розчинів і cd –  $\gamma$ -твердих розчинів, де  $\beta$  – тверді розчини на основі ВТМ- $\text{CuInSe}_2$ ,  $\alpha$  – тверді розчини на основі  $\text{CuGaSe}_2^*$ ,  $\gamma$  – тверді розчини на основі високотемпературної фази, що існує в системі  $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{Ga}_2\text{Se}_3$ . Частина перерізу перетинає площину нонваріантного перитектичного процесу при 1003 К:  $L_{U4} + \beta \leftrightarrow \text{CuIn}_5\text{Se}_8 + \gamma_1$  (I). До цієї площини сходяться об'єми трифазного перитектичного моноваріантного процесу  $L + \beta \leftrightarrow \text{CuIn}_5\text{Se}_8$  та  $L \leftrightarrow \beta + \gamma_1$  – евтектичного моноваріантного процесу. Нижче температури 1003 К, завдяки проходженню нонваріантного процесу (I) зі зникненням рідини і  $\beta$ -твердих розчинів на основі ВТМ- $\text{CuInSe}_2$ , сплави двофазні  $\text{CuIn}_5\text{Se}_8 + \gamma_1$ . Враховуючи фазовий склад зразків, отриманий за результатами РФА при

820 К, результати ДТА та правило фаз Гіббса були побудовані інші фазові поля.

\*- літерою  $\alpha$  позначені тверді розчини на основі  $\text{CuGaSe}_2$ , ВТМ-  $\text{CuInSe}_2$  та неперервні ряди твердих розчинів (НРТП)  $\text{CuGa}_{1-x}\text{In}_x\text{Se}_2$ ,  $0 \leq x \leq 1$ , оскільки вони кристалізуються в структурі халькопіриту, пр.гр. I-42d.

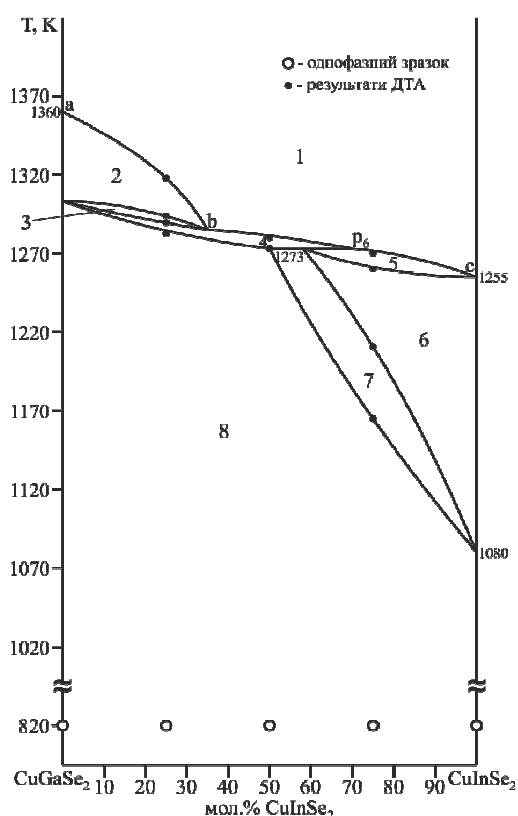


**Рис.3.** Політермічний переріз  $\text{CuIn}_5\text{Se}_8 - \text{CuGaSe}_2$ : 1 – L, 2 – L +  $\gamma$ , 3 – L +  $\alpha$  +  $\gamma$ , 4 –  $\alpha$ , 5 – L +  $\alpha$ , 6 – L +  $\beta$ , 7 – L +  $\alpha$  +  $\beta$ , 8 –  $\alpha$  +  $\beta$ , 9 –  $\beta$ , 10 –  $\beta$  +  $\gamma_1$ , 11 –  $\beta$  +  $\gamma_1$  +  $\alpha$ , 12 – L +  $\beta$  +  $\text{CuIn}_5\text{Se}_8$ , 13 – L +  $\beta$  +  $\gamma_1$ , 14 –  $\gamma_1$  +  $\alpha$ , 15 –  $\gamma_1$ , 16 –  $\text{CuIn}_5\text{Se}_8$  +  $\gamma_1$ , 17 –  $\text{CuIn}_5\text{Se}_8$ , 18 –  $\gamma_1$  +  $\delta'$ , 19 –  $\gamma_1$  +  $\delta'$  +  $\alpha$ , 20 –  $\delta'$  +  $\alpha$ , 21 –  $\delta'$ , 22 –  $\delta'$  +  $\text{CuIn}_5\text{Se}_8$ , 23 –  $\delta'$  +  $\text{CuIn}_5\text{Se}_8$  +  $\gamma_1$ , 24 –  $\beta$  +  $\text{CuIn}_5\text{Se}_8$  (де  $\beta$  – тверді розчини на основі ВТМ  $\text{CuInSe}_2$ ,  $\alpha$  – тверді розчини на основі  $\text{CuGaSe}_2$  зі структурою халькопіриту,  $\gamma_1$  – фаза, що утворюється в системі  $\text{Ga}_2\text{Se}_3 - \text{In}_2\text{Se}_3$  на основі  $\text{Ga}_2\text{In}_8\text{Se}_{15}$ ,  $\gamma$  – високотемпературна фаза, що утворюється в системі  $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{Ga}_2\text{Se}_3$ ,  $\delta'$  – тверді розчини на основі  $\text{CuIn}_3\text{Se}_5$ ).

### Політермічний переріз $\text{CuGaSe}_2\text{-CuInSe}_2$

За результатами ДТА та РФА був досліджений вказаний переріз (Рис.4). За нашими даними, переріз лише від складу 35

мол.%  $\text{CuInSe}_2$  до 100 мол.%  $\text{CuInSe}_2$  є квазібінарною системою, через перитектичний характер утворення  $\text{CuGaSe}_2$  за реакцією  $L + \gamma \leftrightarrow \alpha$ , де  $\alpha$  – тверді розчини на основі  $\text{CuGaSe}_2$ ,  $\gamma$  – високотемпературна фаза, що утворюється в системі  $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{Ga}_2\text{Se}_3$ . При складі 30 мол.%  $\text{CuGaSe}_2$  – 70 мол.%  $\text{CuInSe}_2$  та температурі 1273 К існує перитектична точка  $p_6$ , яка лежить на горизонталі перитектичного процесу  $L_{p6} + \alpha \leftrightarrow \beta$ , де  $\beta$  – тверді розчини на основі ВТМ  $\text{CuInSe}_2$ .



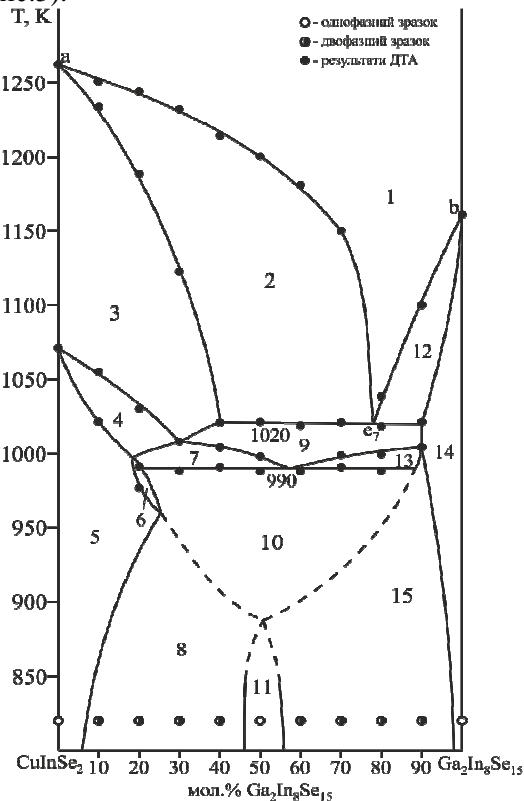
**Рис. 4.** Політермічний переріз  $\text{CuGaSe}_2 - \text{CuInSe}_2$ :  
 1 – L, 2 – L +  $\gamma$ , 3 – L +  $\gamma$  +  $\alpha$ , 4 – L +  $\alpha$ , 5 – L +  $\beta$ ,  
 6 –  $\beta$ , 7 –  $\alpha$  +  $\beta$ , 8 –  $\alpha$  (де  $\beta$  – тверді розчини на  
 основі ВТМ  $\text{CuInSe}_2$ ,  $\alpha$  – тверді розчини  
 $\text{CuGa}_{1-x}\text{In}_x\text{Se}_2$  зі структурою халькопіриту,  
 $\gamma$  – високотемпературна фаза, що утворюється в  
 системі  $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{Ga}_2\text{Se}_3$ ).

Оскільки  $\text{CuGaSe}_2$  та НТМ  $\text{CuInSe}_2$  ізоструктурні (пр. гр.  $I-42d$ ), то між собою вони утворюють НРТР  $\text{CuGa}_{1-x}\text{In}_x\text{Se}_2$ ,  $0 \leq x \leq 1$  при 820 К, що підтвержене результатами РФА. Ці НРТР ми позначимо через  $\alpha$ , отже тверді розчини на основі  $\text{CuGaSe}_2$  мають однакове позначення, оскільки це одна і та ж структура халькопіриту, але лише нижче 1080 К тверді розчини  $\alpha$  мають характер

неперервних і можуть бути записані формулою  $\text{CuGa}_{1-x}\text{In}_x\text{Se}_2$ ,  $0 \leq x \leq 1$ .

Саме існуванням двох твердих розчинів на основі ВТМ  $\text{CuInSe}_2$  ( $\beta$ ) зі структурою сфалериту і НТМ  $\text{CuInSe}_2$  ( $\alpha$ ) зі структурою халькопіриту і обумовлене проходження нонваріантного перитектичного процесу в системі  $\text{CuGaSe}_2 - \text{CuInSe}_2$ . Протяжність  $\alpha$ -твердих розчинів при температурі першого процесу 0-50 мол.%  $\text{CuInSe}_2$ , а  $\beta$ -твердих розчинів 0-42 мол.%  $\text{CuGaSe}_2$ .

**Квазібінарний переріз  $\text{CuInSe}_2 - \text{Ga}_2\text{In}_8\text{Se}_{15}$**   
 Квазібінарний переріз  $\text{CuInSe}_2 - \text{Ga}_2\text{In}_8\text{Se}_{15}$  досліджена методами ДТА і РФА (Рис.5).



**Рис. 5.** Система  $\text{CuInSe}_2 - \text{Ga}_2\text{In}_8\text{Se}_{15}$ :  
 1 – L, 2 – L +  $\beta$ , 3 –  $\beta$ , 4 –  $\alpha$  +  $\beta$ , 5 –  $\alpha$ , 6 –  $\alpha$  +  $\gamma_1$ ,  
 7 –  $\alpha$  +  $\beta$  +  $\gamma_1$ , 8 –  $\alpha$  +  $\delta'$ , 9 –  $\beta$  +  $\gamma_1$ , 10 –  $\alpha$  +  $\delta'$  +  $\gamma_1$ ,  
 11 –  $\delta'$ , 12 – L +  $\gamma_1$ , 13 –  $\beta$  +  $\gamma_1$  +  $\delta'$ , 14 –  $\gamma_1$ ,  
 15 –  $\delta'$  +  $\gamma_1$  (де  $\beta$  – тверді розчини на основі ВТМ  
 $\text{CuInSe}_2$ ,  $\alpha$  – тверді розчини  $\text{CuGaSe}_2$  зі  
 структурою халькопіриту,  $\gamma_1$  – фаза, що  
 утворюється в системі  $\text{Ga}_2\text{Se}_3 - \text{In}_2\text{Se}_3$  на основі  
 $\text{Ga}_2\text{In}_8\text{Se}_{15}$ ,  $\delta'$  – тверді розчини на основі  $\text{CuIn}_3\text{Se}_5$ ).

Ліквідус складається з кривих  $ae_7$  – первинної кристалізації  $\beta$ -твердих розчинів на основі ВТМ-  $\text{CuInSe}_2$ ,  $e_7b$  – первинної

кристалізації  $\gamma_1$ -фази, що утворюється в системі  $\text{Ga}_2\text{Se}_3 - \text{In}_2\text{Se}_3$  на основі  $\text{Ga}_2\text{In}_8\text{Se}_{15}$ . При складі 22 мол.%  $\text{CuInSe}_2 - 78$  мол.%  $\text{Ga}_2\text{In}_8\text{Se}_{15}$  та температурі 1020 К існує евтектична точка  $e_7$ , яка лежить на горизонталі евтектичного процесу  $L_{e7} \leftrightarrow \beta + \gamma_1$ . При 990 К відбувається твердофазний нонваріантний евтектоїдний процес:  $\beta \leftrightarrow \alpha + \delta' + \gamma_1$ , де  $\alpha$  – тверді розчини на основі  $\text{CuGaSe}_2$ , який проходить із зникненням  $\beta$ -твердих розчинів, тому нижче площини процесу зразки трифазні  $\alpha + \delta' + \gamma_1$ .

### Політермічний переріз $\text{CuIn}_3\text{Se}_5 - \text{CuGa}_3\text{Se}_5$

Методами ДТА та РФА були досліджені зразки вказаного перерізу та за результатами побудований політермічний переріз (Рис.6). Ліквідус перерізу складається з кривих  $ab$  – первинної кристалізації  $\beta$ -твердих розчинів на основі ВТМ  $\text{CuInSe}_2$ ,  $bc$  – первинної кристалізації  $\alpha$ -твердих розчинів на основі  $\text{CuGaSe}_2$ ,  $cd$  – первинної кристалізації  $\delta$ -твердих розчинів на основі  $\text{CuGa}_3\text{Se}_5$  та кривої  $de$  – первинної кристалізації фази  $\gamma$ , що існує в системі  $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{Ga}_2\text{Se}_3$  при високій температурі. Переріз перетинає три площини  $L_{U1} + \gamma \leftrightarrow \alpha + \delta$ ,  $L_{U2} + \delta \leftrightarrow \alpha + \varepsilon$ ,  $L_{U7} + \alpha \leftrightarrow \beta + \varepsilon$  нонваріантних перитектичних процесів при температурах 1123 К, 1098 К, 1073 К, відповідно, за участю рідини. Також переріз перетинає дві площини твердофазних нонваріантних перитектоїдних процесів:  $\alpha + \varepsilon \leftrightarrow \beta + \delta$  (I) при 1023 К, де  $\varepsilon$  – тверді розчини на основі ВТМ  $\text{Ga}_2\text{Se}_3$ , та  $\text{Cu}_2\text{In}_4\text{Se}_7 + \text{CuIn}_5\text{Se}_8 \leftrightarrow \delta' + \beta$  (II) при 1011 К, де  $\delta'$  – тверді розчини на основі  $\text{CuIn}_3\text{Se}_5$ . Процес (I) в зразку 30 мол.%  $\text{CuIn}_3\text{Se}_5 - 70$  мол.%  $\text{CuGa}_3\text{Se}_5$  проходить із зникненням  $\alpha$ - і  $\varepsilon$ -твердих розчинів, тому нижче площини процесу зразки двофазні  $\beta + \delta$ . Зліва від цього складу нонваріантний процес завершується із зникненням  $\alpha$ -твердих розчинів, справа – із зникненням  $\varepsilon$ -твердих розчинів і зразки містять кристали фаз  $\beta$ ,  $\alpha$ ,  $\delta$ . Існування процесу (II) на досліджуваному перерізі обумовлено проходженням нонваріантного евтектичного процесу  $\beta \leftrightarrow \text{Cu}_2\text{In}_4\text{Se}_7 + \text{CuIn}_5\text{Se}_8$ , що протікає в системі  $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{In}_2\text{Se}_3$  при 1120 К та твердофазним характером утворення  $\text{CuIn}_3\text{Se}_5$  за реакцією  $\text{Cu}_2\text{In}_4\text{Se}_7 + \text{CuIn}_5\text{Se}_8 \leftrightarrow \text{CuIn}_3\text{Se}_5$  при 1046 К в системі  $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{In}_2\text{Se}_3$ .

Взаємодія (II) проходить із зникненням кристалів  $\text{CuIn}_5\text{Se}_8$  і  $\text{Cu}_2\text{In}_4\text{Se}_7$ , тому сплави нижче площини процесу двофазні  $\beta + \delta'$ .

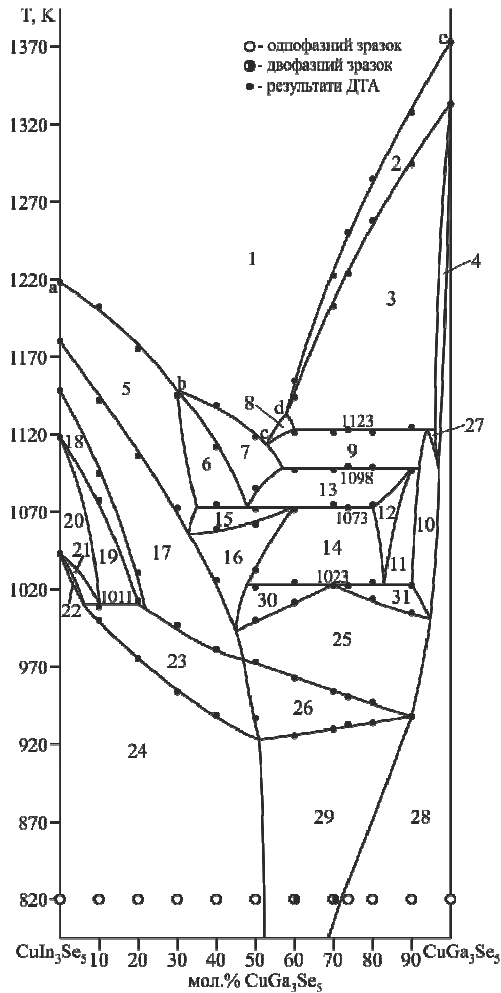
При 820 К утворюються граничні тверді розчини  $\delta'$  на основі  $\text{CuIn}_3\text{Se}_5$  та  $\delta$  – на основі  $\text{CuGa}_3\text{Se}_5$ . Перші мають тетрагональну структуру і кристалізуються в пр. гр.  $I-42m$ , параметри комірки змінюються практично лінійно від  $a = 0,57540(1)$  нм,  $c = 1,1520(2)$  нм для  $\text{CuIn}_3\text{Se}_5$  до  $a = 0,56207(9)$  нм,  $c = 1,1286(6)$  нм для складу 48 мол.%  $\text{CuIn}_3\text{Se}_5 - 52$  мол.%  $\text{CuGa}_3\text{Se}_5$  (рис. 8).  $\delta$ -тверді розчини кристалізуються в тетрагональній сингонії, пр. гр.  $I-42m$ . Параметри комірки змінюються практично лінійно від  $a = 0,55092(3)$  нм,  $c = 1,0973(2)$  нм для  $\text{CuGa}_3\text{Se}_5$  до  $a = 0,56040(7)$  нм,  $c = 1,1179(9)$  нм для складу 28 мол.%  $\text{CuIn}_3\text{Se}_5 - 72$  мол.%  $\text{CuGa}_3\text{Se}_5$  (рис. 8). Ці тверді розчини також є твердими розчинами заміщення  $\text{Ga}^{3+} \leftrightarrow \text{In}^{3+}$ .

### Політермічний переріз $\text{CuGaSe}_2 - \text{Ga}_6\text{In}_4\text{Se}_{15}$

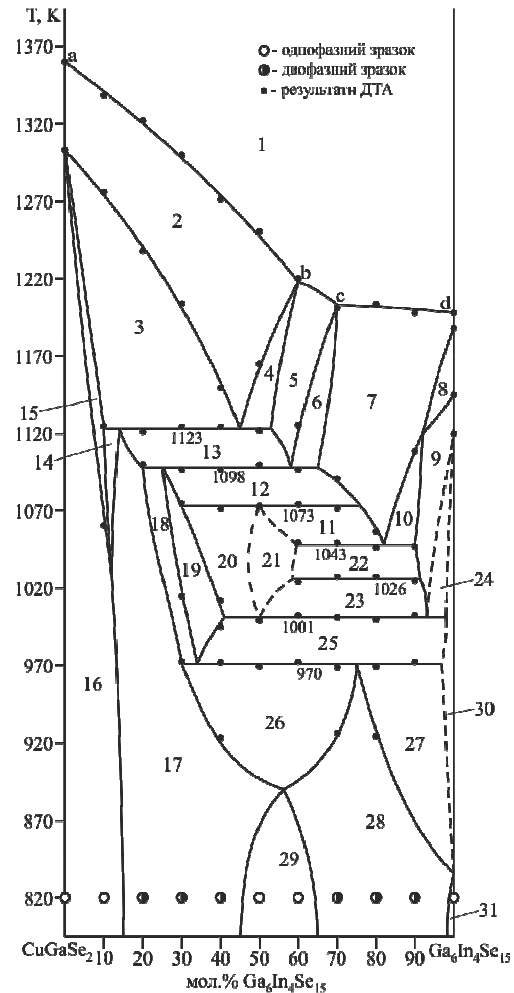
За результатами ДТА та РФА був досліджений і побудований вказаний переріз (Рис.7). Він перетинає чотири нонваріантні площини за участю рідини:  $L_{U1} + \gamma \leftrightarrow \alpha + \delta$  (1123 К),  $L_{U2} + \delta \leftrightarrow \alpha + \varepsilon$  (1098 К),  $L_{U7} + \alpha \leftrightarrow \beta + \varepsilon$  (1073 К),  $L_{U3} + \varepsilon \leftrightarrow \beta + \gamma_1$  (1043 К). Переріз також перетинає три нонваріантні площини, де відбуваються процеси в підсолідусній області, при 1026 К,  $\varepsilon + \gamma_1 \leftrightarrow \beta + \gamma_2$ , пов'язаний з твердофазним характером утворення сполуки  $\gamma_2$  в системі  $\text{Ga}_2\text{Se}_3 - \text{In}_2\text{Se}_3$ , де  $\varepsilon$  – тверді розчини на основі ВТМ  $\text{Ga}_2\text{Se}_3$ ,  $\beta$  – тверді розчини на основі ВТМ  $\text{CuInSe}_2$ ,  $\gamma_1$  – фаза на основі складу  $\text{Ga}_2\text{In}_8\text{Se}_{15}$ ,  $\gamma_2$  – фаза на основі складу  $\text{Ga}_6\text{In}_4\text{Se}_{15}$ . В зразках даного перерізу зникають кристали сполуки  $\gamma_1$  і нижче площини даного процесу зразки трифазні,  $\beta + \gamma_2 + \varepsilon$ , поле 23 на політермічному перерізі. Цей трифазний об'єм сходиться до площини твердофазного перитектоїдного процесу:  $\beta + \varepsilon \leftrightarrow \alpha + \gamma_2$  при 1001 К, існування якого пов'язане з поліморфним перетворенням в сполуці  $\text{CuInSe}_2$  ( $\beta \leftrightarrow \alpha$ ) при 1080 К. Нижче площини цього процесу сплави трифазні і містять кристали  $\varepsilon$ ,  $\alpha$  і  $\gamma_2$  фаз, поле 25. Цей об'єм сходиться ще до одного підсолідусного процесу  $\alpha + \varepsilon \leftrightarrow \delta + \gamma_2$  при 970 К, який в зразках перерізу відбувається по-різному. В частині зникають кристали  $\varepsilon$ -

фази і нижче площини процесу вони трифазні, містять  $\alpha$ ,  $\delta$  і  $\gamma_2$  фази (поле 26). В інших зразках зникають кристали  $\alpha$ -фази, утворюючи трифазні зразки  $\epsilon + \delta + \gamma_2$ , поле 27. В зразках, що лежать на з'єднуючій прямій нонваріантний процес  $\alpha + \epsilon \leftrightarrow \delta + \gamma_2$  при

970 К завершується і зникненням  $\alpha$ - і  $\epsilon$ -кристалів, тому нижче площини зразки двохфазні  $\delta + \gamma_2$  (поле 28), що було підтверджено РФА зразків. Фазовий склад усіх інших зразків при 820 К встановлено також за результатами РФА.



**Рис. 6.** Політермічний переріз  $\text{CuIn}_3\text{Se}_5\text{--CuGa}_3\text{Se}_5$ : 1 – L, 2 – L +  $\gamma$ , 3 – L +  $\gamma + \delta$ , 4 –  $\gamma + \delta$ , 5 – L +  $\beta$ , 6 – L +  $\alpha + \beta$ , 7 – L +  $\alpha$ , 8 – L +  $\delta$ , 9 – L +  $\delta + \alpha$ , 10 –  $\delta + \alpha$ , 11 –  $\delta + \alpha + \epsilon$ , 12 –  $\alpha + \epsilon$ , 13 – L +  $\alpha + \epsilon$ , 14 –  $\beta + \alpha + \epsilon$ , 15 – L +  $\beta + \epsilon$ , 16 –  $\beta + \epsilon$ , 17 –  $\beta$ , 18 –  $\text{Cu}_2\text{In}_4\text{Se}_7 + \beta$ , 19 –  $\beta + \text{Cu}_2\text{In}_4\text{Se}_7 + \text{CuIn}_5\text{Se}_8$ , 20 –  $\text{Cu}_2\text{In}_4\text{Se}_7 + \text{CuIn}_5\text{Se}_8$ , 21 –  $\text{Cu}_2\text{In}_4\text{Se}_7 + \text{CuIn}_5\text{Se}_8 + \delta'$ , 22 –  $\text{CuIn}_5\text{Se}_8 + \delta'$ , 23 –  $\beta + \delta'$ , 24 –  $\delta'$ , 25 –  $\beta + \delta$ , 26 –  $\beta + \delta + \delta'$ , 27 –  $\alpha + \gamma + \delta$ , 28 –  $\delta$ , 29 –  $\delta + \delta'$ , 30 –  $\epsilon + \beta + \delta$ , 31 –  $\alpha + \beta + \delta$  (де  $\beta$  – тверді розчини на основі ВТМ  $\text{CuInSe}_2$ ,  $\alpha$  – тверді розчини на основі  $\text{CuGaSe}_2$ ,  $\gamma$  – високотемпературна фаза, що утворюється в системі  $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{Ga}_2\text{Se}_3$ ,  $\delta$  – тверді розчини на основі  $\text{CuGa}_3\text{Se}_5$ ,  $\delta'$  – тверді розчини на основі  $\text{CuIn}_3\text{Se}_5$ ,  $\epsilon$  – тверді розчини на основі ВТМ  $\text{Ga}_2\text{Se}_3$ ).



**Рис. 7.** Політермічний переріз  $\text{CuGaSe}_2\text{--Ga}_6\text{In}_4\text{Se}_{15}$ : 1 – L, 2 – L +  $\gamma$ , 3 – L +  $\gamma + \alpha$ , 4 – L +  $\gamma + \delta$ , 5 – L +  $\delta$ , 6 – L +  $\delta + \epsilon$ , 7 – L +  $\epsilon$ , 8 –  $\epsilon$ , 9 –  $\epsilon + \gamma_1$ , 10 – L +  $\epsilon + \gamma_1$ , 11 – L +  $\beta + \epsilon$ , 12 – L +  $\alpha + \epsilon$ , 13 – L +  $\alpha + \delta$ , 14 –  $\gamma + \alpha + \delta$ , 15 –  $\gamma + \alpha$ , 16 –  $\alpha$ , 17 –  $\alpha + \delta$ , 18 –  $\alpha + \delta + \epsilon$ , 19 –  $\alpha + \epsilon$ , 20 –  $\alpha + \beta + \epsilon$ , 21 –  $\beta + \epsilon$ , 22 –  $\beta + \gamma_1 + \epsilon$ , 23 –  $\beta + \gamma_2 + \epsilon$ , 24 –  $\epsilon + \gamma_1 + \gamma_2$ , 25 –  $\epsilon + \alpha + \gamma_2$ , 26 –  $\delta + \gamma_2 + \alpha$ , 27 –  $\delta + \gamma_2 + \epsilon$ , 28 –  $\delta + \gamma_2$ , 29 –  $\delta$ , 30 –  $\epsilon + \gamma_2$ , 31 –  $\gamma_2$  (де  $\beta$  – тверді розчини на основі ВТМ  $\text{CuInSe}_2$ ,  $\alpha$  – тверді розчини  $\text{CuGaSe}_2$  зі структурою халькопїриту,  $\gamma_1$  – фаза, що утворюється в системі  $\text{Ga}_2\text{Se}_3 - \text{In}_2\text{Se}_3$  на основі  $\text{Ga}_2\text{In}_3\text{Se}_{15}$ ,  $\gamma_2$  – фаза, що утворюється в системі  $\text{Ga}_2\text{Se}_3 - \text{In}_2\text{Se}_3$  на основі  $\text{Ga}_6\text{In}_4\text{Se}_{15}$ ,  $\gamma$  – високотемпературна фаза, що утворюється в системі  $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{Ga}_2\text{Se}_3$ ,  $\delta$  – тверді розчини на основі  $\text{CuGa}_3\text{Se}_5$ ,  $\epsilon$  – тверді розчини на основі ВТМ  $\text{Ga}_2\text{Se}_3$ ).

### Ізотермічний переріз системи $\text{Cu}_2\text{Se}-\text{Ga}_2\text{Se}_3-\text{In}_2\text{Se}_3$ при 820 К

Виходячи з результатів РФА 100 зразків (Рис.9) був побудований ізотермічний переріз системи при 820 К (Рис.10). Він характеризується утворенням однієї області НРТР ( $\alpha$ ), зі структурою халькопіриту, пр. гр.  $I-42d$ , які можна подати формулою  $\text{CuGa}_{1-x}\text{In}_x\text{Se}_2$ , де  $0 \leq x \leq 1$  при 820 К. Вони витягнуті вздовж ізоконцентрати 50 мол.%  $\text{Cu}_2\text{Se}$ . Вони мають певну ширину - до 8 мол.%  $\text{Cu}_2\text{Se}$ . Параметри елементарної комірки змінюються від  $a = 0,5601(2)$  нм,  $c = 1,1001(6)$  нм для  $\text{CuGaSe}_2$  до  $a = 0,5774(1)$  нм,  $c = 1,1558(3)$  нм для  $\text{CuInSe}_2$  в межах  $\alpha$ -твердих розчинів, які є твердими розчинами заміщення  $\text{Ga}^{3+} \leftrightarrow \text{In}^{3+}$ . Якщо більший  $\text{In}^{3+}$  ( $r=0,076$  нм) замінює менший  $\text{Ga}^{3+}$  ( $r=0,062$  нм), то відбувається збільшення параметрів  $a$  і  $c$  та  $V_{\text{ел.ком}}$ . При 820 К утворюються граничні тверді розчини  $\delta'$  на основі  $\text{CuIn}_3\text{Se}_5$  та  $\delta$  - на основі  $\text{CuGa}_3\text{Se}_5$ . Перші мають тетрагональну структуру і кристалізуються в пр. гр.  $I-42m$ , параметри комірки змінюються практично лінійно від  $a = 0,57540(1)$  нм,  $c = 1,1520(2)$  нм для  $\text{CuIn}_3\text{Se}_5$  до  $a = 0,56207(9)$  нм,  $c = 1,1286(6)$  нм для складу 48 мол.%  $\text{CuIn}_3\text{Se}_5$  - 52 мол.%  $\text{CuGa}_3\text{Se}_5$  (Рис.8).  $\delta$ -тверді розчини кристалізуються в тетрагональній сингонії, пр. гр.  $I-42m$ . Параметри комірки змінюються практично лінійно від  $a = 0,55092(3)$  нм,  $c = 1,0973(2)$  нм для  $\text{CuGa}_3\text{Se}_5$  до  $a = 0,56040(7)$  нм,  $c = 1,1179(9)$  нм для складу 28 мол.%  $\text{CuIn}_3\text{Se}_5$  - 72 мол.%  $\text{CuGa}_3\text{Se}_5$  (Рис.8). Ці тверді розчини також є твердими розчинами заміщення  $\text{Ga}^{3+} \leftrightarrow \text{In}^{3+}$ . На зміну параметрів елементарної комірки впливають ті ж фактори, що і для  $\alpha$ -твердих розчинів. Крім наведених вище система характеризується утворенням  $\varepsilon$ -твердих розчинів на основі ВТМ  $\text{Ga}_2\text{Se}_3$  з кубічною структурою, пр. гр.  $F-43m$ . Період елементарної комірки змінюється від  $a = 0,5430(2)$  нм для  $\text{Ga}_2\text{Se}_3$  до  $a = 0,5512(3)$  нм для зразка 4 мол.%  $\text{Cu}_2\text{Se}$  - 83 мол.%  $\text{Ga}_2\text{Se}_3$  - 13 мол.%  $\text{In}_2\text{Se}_3$ . Також існують  $\gamma_2$  і  $\gamma_1$  фази, області існування яких поширюються у квазіпотрійну систему на 1-2 мол.% і витягнуті вздовж системи  $\text{Ga}_2\text{Se}_3 - \text{In}_2\text{Se}_3$  ( $\gamma_1$  - до 10 мол.%  $\text{In}_2\text{Se}_3$ ,  $\gamma_2$  - до 30 мол.%  $\text{In}_2\text{Se}_3$ ). На основі ВТМ  $\text{Cu}_2\text{Se}$ ,  $\text{CuIn}_5\text{Se}_8$ ,  $\text{CuIn}_7\text{Se}_{11}$ ,  $\text{CuIn}_{11}\text{Se}_{17}$ , 1-ВТМ  $\text{In}_2\text{Se}_3$  існують незначні області гомогенності.

Вказані однофазні області розділені дво- і трифазними рівновагами (Рис.10).

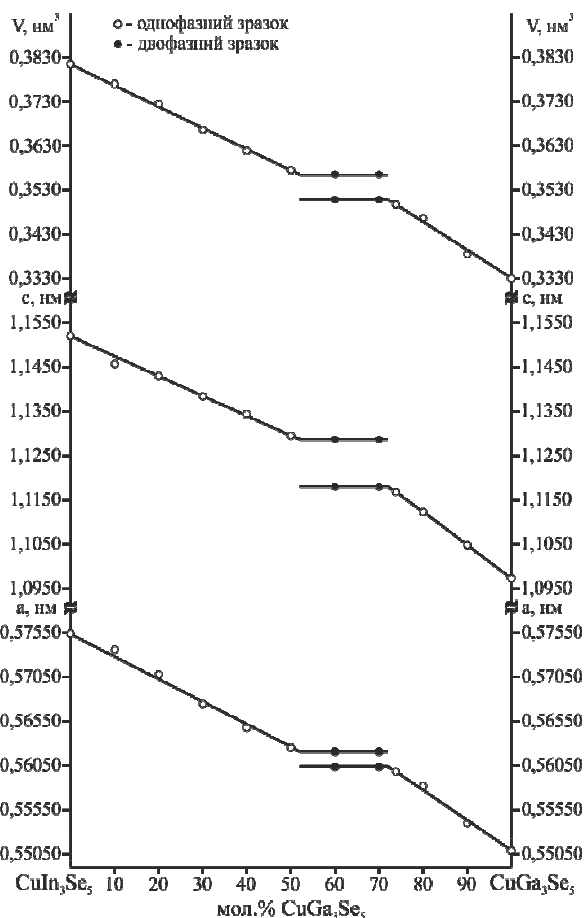


Рис. 8. Зміна періодів та об'ємів елементарної комірки для зразків перерізу  $\text{CuIn}_3\text{Se}_5-\text{CuGa}_3\text{Se}_5$ .

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

Проекція поверхні ліквідусу квазіпотрійної системи  $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{Ga}_2\text{Se}_3 - \text{In}_2\text{Se}_3$  побудована за літературними і власними результатами досліджень семи політермічних перерізів та окремих зразків для уточнення нонваріантних точок в підсистемі  $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{CuGaSe}_2 - \text{CuInSe}_2$  (Рис.11). Пунктирними лініями показані досліджені перерізи. Проекція ліквідусу складається з полів первинної кристалізації  $\mu$ -твердих розчинів на основі ВТМ  $\text{Cu}_2\text{Se}$ ,  $\text{Cu}_3\text{InSe}_3$ ,  $\alpha$ -твердих розчинів зі структурою халькопіриту, які утворюються між  $\text{CuGaSe}_2$  та НТМ  $\text{CuInSe}_2$ ,  $\beta$ -твердих розчинів на основі ВТМ  $\text{CuInSe}_2$ ,  $\gamma$ -тернарної високотемпературної фази, яка утворюється в системі  $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{Ga}_2\text{Se}_3$ ,  $\delta$ -твердих розчинів на основі  $\text{CuGa}_3\text{Se}_5$ ,  $\varepsilon$ -твердих розчинів на основі ВТМ  $\text{Ga}_2\text{Se}_3$ ,  $\lambda$ -

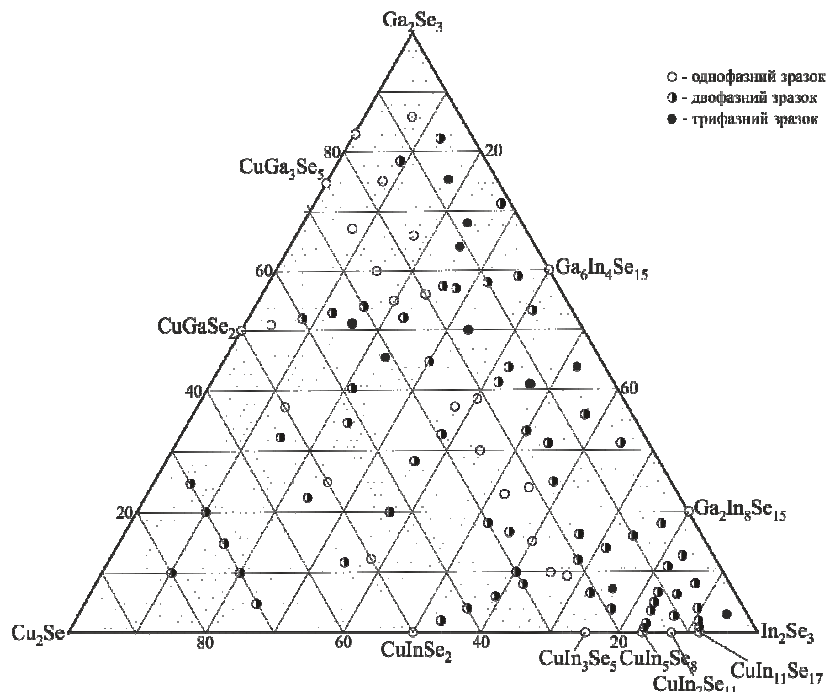


твердих розчинів на основі 3-ВТМ  $\text{In}_2\text{Se}_3$ , фази  $\gamma_1$  на основі складу  $\text{Ga}_2\text{In}_8\text{Se}_{15}$ , сполук  $\text{CuIn}_5\text{Se}_8$ ,  $\text{CuIn}_{11}\text{Se}_{17}$ . Ці поля розділені 21 моноваріантною кривою та 22 нонваріантними точками, які лежать на відповідних площинах нонваріантних чотирифазних процесів, наведених в таблиці 2, згідно з якою в системі  $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{Ga}_2\text{Se}_3 - \text{In}_2\text{Se}_3$  проходять 7 нонваріантних перитектичних процесів, на площинах яких лежать перехідні точки  $U_1, U_2, U_3, U_4, U_5, U_6, U_7$  та два евтектичні

нонваріантні процеси, на площинах яких лежать евтектичні точки  $E_1$  та  $E_2$ . В системі існує один квазібінарний переріз  $\text{CuInSe}_2 - \text{Ga}_2\text{In}_8\text{Se}_{15}$  ( $\gamma_1$ ). Сполуки  $\text{CuGaSe}_2$  ( $\alpha$ ),  $\text{CuGa}_3\text{Se}_5$  ( $\delta$ ),  $\text{CuIn}_5\text{Se}_8$ ,  $\text{CuIn}_{11}\text{Se}_{17}$  мають перитектичний характер утворення. Сполуки  $\text{CuIn}_3\text{Se}_5$ ,  $\text{CuIn}_7\text{Se}_{11}$ ,  $\text{Ga}_6\text{In}_4\text{Se}_{15}$  мають твердофазним характером утворення, тому не мають первинної кристалізації на проекції поверхні ліквідусу.

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

Нонв. точка	Нонваріантний процес	Т, К	Нонв. точка	Нонваріантний процес	Т, К
$e_1$	$L \leftrightarrow \mu + \alpha$	1235	$p_5$	$L + \text{CuIn}_5\text{Se}_8 \leftrightarrow \text{CuIn}_{11}\text{Se}_{17}$	1143
$e_2$	$L \leftrightarrow \mu + \text{Cu}_3\text{InSe}_3$	1190	$p_6$	$L + \alpha \leftrightarrow \beta$	1273
$e_3$	$L \leftrightarrow \text{Cu}_3\text{InSe}_3 + \beta$	1204	$U_1$	$L + \gamma \leftrightarrow \alpha + \delta$	1123
$e_4$	$L \leftrightarrow \text{CuIn}_{11}\text{Se}_{17} + \lambda$	1128	$U_2$	$L + \delta \leftrightarrow \alpha + \varepsilon$	1098
$e_5$	$L \leftrightarrow \gamma_1 + \lambda$	1130	$U_3$	$L + \varepsilon \leftrightarrow \beta + \gamma_1$	1043
$e_6$	$L \leftrightarrow \varepsilon + \gamma_1$	1150	$U_4$	$L + \beta \leftrightarrow \gamma_1 + \text{CuIn}_5\text{Se}_8$	1003
$e_7$	$L \leftrightarrow \beta + \gamma_1$	1020	$U_5$	$L + \text{CuIn}_5\text{Se}_8 \leftrightarrow \gamma_1 + \text{CuIn}_{11}\text{Se}_{17}$	983
$p_1$	$L + \gamma \leftrightarrow \alpha$	1303	$U_6$	$L + \alpha \leftrightarrow \beta + \text{Cu}_3\text{InSe}_3$	1180
$p_2$	$L + \gamma \leftrightarrow \delta$	1333	$U_7$	$L + \alpha \leftrightarrow \beta + \varepsilon$	1073
$p_3$	$L + \delta \leftrightarrow \varepsilon$	1323	$E_1$	$L \leftrightarrow \alpha + \mu + \text{Cu}_3\text{InSe}_3$	1160
$p_4$	$L + \beta \leftrightarrow \text{CuIn}_5\text{Se}_8$	1157	$E_2$	$L \leftrightarrow \gamma_1 + \text{CuIn}_{11}\text{Se}_{17} + \lambda$	933



**Рис. 9.** Хімічний і фазовий склад зразків системи  $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{Ga}_2\text{Se}_3 - \text{In}_2\text{Se}_3$  при 820 К.

- $\mu$  – BTM  $\text{Cu}_2\text{Se}$ , пр. гр.  $F-43m$
- $\alpha$  –  $\text{CuGa}_{1-x}\text{In}_x\text{Se}_2$ ,  $0 \leq x \leq 1$ , пр. гр.  $I-42d$
- $\delta$  –  $\text{CuGa}_3\text{Se}_5$ , пр. гр.  $I-42m$
- $\delta'$  –  $\text{CuIn}_3\text{Se}_5$ , пр. гр.  $I-42m$
- $\epsilon$  – BTM  $\text{Ga}_2\text{Se}_3$ , пр. гр.  $F-43m$
- $\gamma_2$  –  $\text{Ga}_6\text{In}_4\text{Se}_{15}$ , пр. гр.  $P6_1$
- $\gamma_1$  –  $\text{Ga}_2\text{In}_8\text{Se}_{15}$ , пр. гр.  $P6_1$
- $\eta$  – 1-BTM  $\text{In}_2\text{Se}_3$ , пр. гр.  $P6_3/mmc$
- $\text{CuIn}_5\text{Se}_8$ , пр. гр.  $R3m$
- $\text{CuIn}_7\text{Se}_{11}$ , пр. гр.  $P-3m$

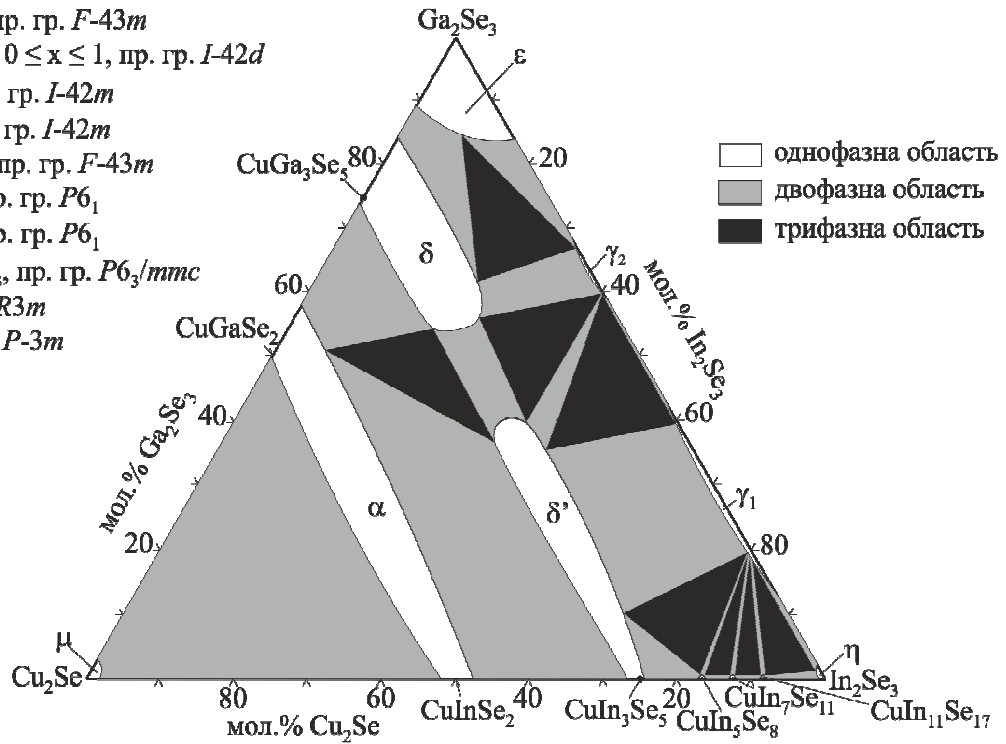


Рис. 10. Ізотермічний переріз системи  $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{Ga}_2\text{Se}_3 - \text{In}_2\text{Se}_3$  при 820 К.

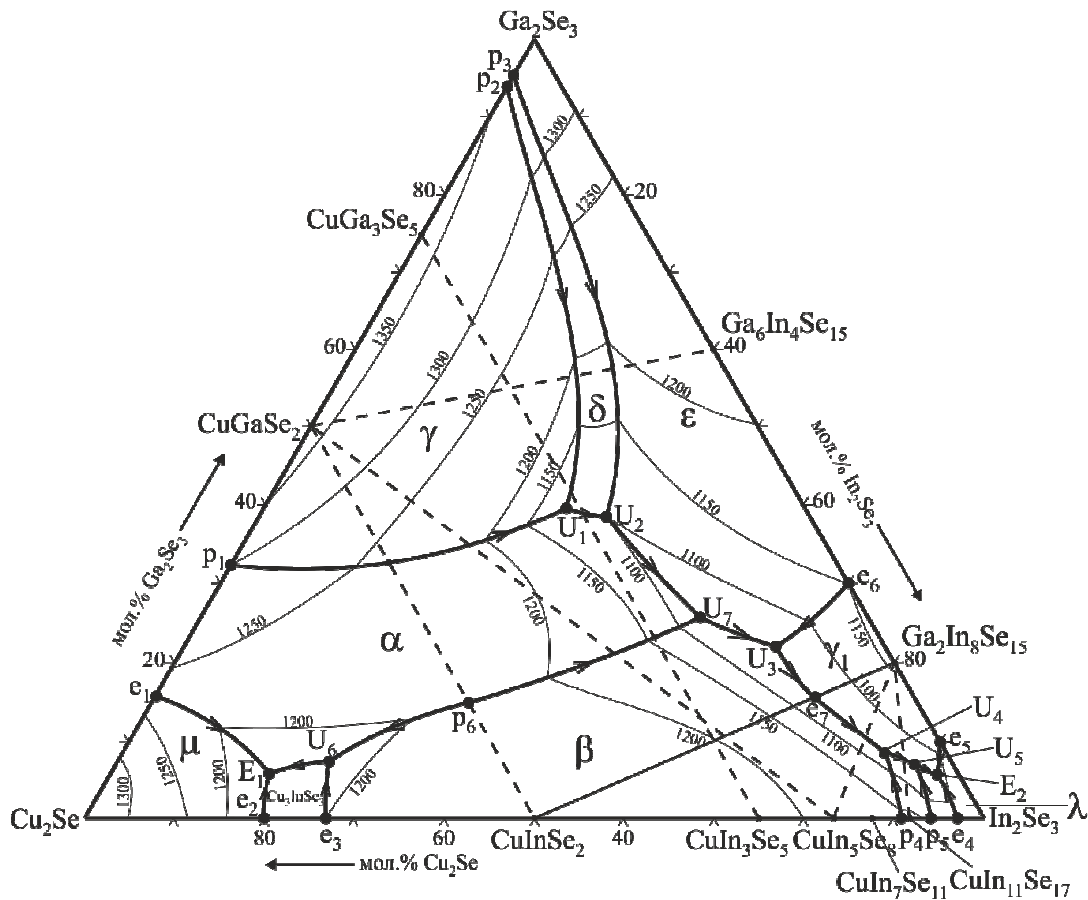


Рис. 11. Проекція поверхні ліквідусу квазіпотрійної системи  $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{Ga}_2\text{Se}_3 - \text{In}_2\text{Se}_3$ .

### Висновки

Взаємодія між компонентами в системі  $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{Ga}_2\text{Se}_3 - \text{In}_2\text{Se}_3$  досліджена методами прямого синтезу, рентгенофазового і диференційно-термічного аналізів. Вперше побудовано сім політермічних перерізів, один ізотермічний переріз при 820 К, проекцію поверхні ліквідусу на концентраційний трикутник. Встановлені області існування при 820 К твердих розчинів на основі  $\text{CuGa}_3\text{Se}_5$  (28 мол.%  $\text{CuIn}_3\text{Se}_5$ ) пр. гр. I-42m, на основі  $\text{CuIn}_3\text{Se}_5$  (52 мол.%  $\text{CuGa}_3\text{Se}_5$ ) пр. гр. I-42m. Методом РФА встановлено зміну параметрів комірки в них та механізм утворення твердих розчинів заміщення  $\text{In}^{3+} \leftrightarrow \text{Ga}^{3+}$ . Встановлені області первинної кристалізації фаз, характер, температури та координати нон- і моноваріантних рівноваг.

### Список використаних джерел

1. Souilah M., Lafond A., Guillot-Deudon C., Harel S., Evain M. Structural investigation of the  $\text{Cu}_2\text{Se}-\text{In}_2\text{Se}_3-\text{Ga}_2\text{Se}_3$  phase diagram, X-ray photoemission and optical properties of the  $\text{Cu}_{1-z}(\text{In}_{0.5}\text{Ga}_{0.5})_{1+z/3}\text{Se}_2$  compounds. *Journal of Solid State Chemistry*. 2010, 183, 2274–2280. Doi: 10.1016/j.jssc.2010.08.014.

2. Olekseyuk I.D., Kadykalo E.M., Strok O.M., Zmiy O.F. Phase Diagram of the  $\text{Cu}_2\text{Se}-\text{Ga}_2\text{Se}_3$  System. *Volyn State Univ. Bull.* 2001, 41(6), 22–26.

3. Ueda K., Maeda T., Wada T. Crystallographic and optical properties of  $\text{CuGa}_3\text{S}_5$ ,  $\text{CuGa}_3\text{Se}_5$  and  $\text{CuIn}_3(\text{S},\text{Se})_5$  and  $\text{CuGa}_3(\text{S},\text{Se})_5$  systems. *Thin Solid Films*, 2017, 1–34. Doi: 10.1016/j.tsf.2017.01.036.

4. Zmiy O.F., Mishchenko I.A., Olekseyuk 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*, 2003, 1–9. Doi: 10.1016/j.jallcom.2003.08.011.

5. Олексеюк І.Д., Іващенко І.А., Гулай Л.Д., Данилюк І.В. Система  $\text{Ga}_2\text{Se}_3-\text{In}_2\text{Se}_3$ . *Науковий вісник Волинського національного університету імені Лесі Українки. Хімічні науки*. 2010, 16, 42–50.

6. Ivashchenko I.A., Danyliuk I.V., Olekseyuk I.D., Halyan V.V. Phase equilibria in the quasi-ternary system  $\text{Ag}_2\text{Se}-\text{Ga}_2\text{Se}_3-\text{In}_2\text{Se}_3$  and physical properties of  $(\text{Ga}_{0.6}\text{In}_{0.4})_2\text{Se}_3$ ,  $(\text{Ga}_{0.594}\text{In}_{0.396}\text{Er}_{0.01})_2\text{Se}_3$  single crystals. *J. Solid State Chem.* 2014, 210, 102–110. Doi: 10.1016/j.jssc.2013.11.004.

7. Marushko L.P., Romanyuk Y.E., Piskach L.V., Parasyuk O.V., Olekseyuk I.D., Volkov S.V., Pekhnyo V.I. The  $\text{CuInSe}_2-\text{CuGaSe}_2-2\text{CdSe}$  system and crystal growth of the  $\gamma$ -solid solutions. *Journal of Alloys and Compounds*. 2010, 505, 101–107. Doi: 10.1016/j.jallcom.2010.06.053.

Стаття надійшла до редакції: 25.05.2019.

## PHASE EQUILIBRIA IN THE $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{Ga}_2\text{Se}_3 - \text{In}_2\text{Se}_3$ QUASI-TERNARY SYSTEM

Tyshchenko P.V., Olekseyuk I.D., Ivashchenko I.A., Gulay L.D.,  
Kozak V.S., Pankevich V.Z.

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

Isothermal section of the quasi-ternary system  $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{Ga}_2\text{Se}_3 - \text{In}_2\text{Se}_3$  at 820 K has been built according to the X-ray analysis results of 100 samples. The system is characterized by the formation of the region of  $\alpha$ -solid solutions with the chalcopyrite structure, S.G. I-42d.  $\delta'$ -Solid solutions based on  $\text{CuIn}_3\text{Se}_5$  and  $\delta$ -solid solutions based on  $\text{CuGa}_3\text{Se}_5$  are formed at 820 K. The first one have tetragonal structure and crystallize in S.G. I-42m with changing of the cell parameters from  $a = 0.57540(1)$  nm,  $c = 1.1520(2)$  nm for  $\text{CuIn}_3\text{Se}_5$  to  $a = 0.56207(9)$  nm,  $c = 1.1286(6)$  nm for the composition 48 mol.%  $\text{CuIn}_3\text{Se}_5 - 52$  mol.%  $\text{CuGa}_3\text{Se}_5$ .  $\delta$ -Solid solutions crystallize in tetragonal system, S.G. I-42m. The cell parameters change from  $a = 0.55092(3)$  nm,  $c = 1.0973(2)$  nm for  $\text{CuGa}_3\text{Se}_5$  to  $a = 0.56040(7)$  nm,  $c = 1.1179(9)$  nm for the composition 28 mol.%  $\text{CuIn}_3\text{Se}_5 - 72$  mol.%  $\text{CuGa}_3\text{Se}_5$ . The mechanism of the formation of solid solutions, namely the substitution  $\text{In}^{3+} \leftrightarrow \text{Ga}^{3+}$ ,

was established. In addition to these solid solutions, the system is characterized by the formation of  $\varepsilon$ -solid solutions based on HTM  $\text{Ga}_2\text{Se}_3$  with cubic structure, S.G. F-43m. The unit cell parameters vary from  $a = 0.5430(2)$  nm for  $\text{Ga}_2\text{Se}_3$  to  $a = 0.5512(3)$  nm for the sample 4 mol.%  $\text{Cu}_2\text{Se} - 83$  mol.%  $\text{Ga}_2\text{Se}_3 - 13$  mol.%  $\text{In}_2\text{Se}_3$ . There are also  $\gamma_2$  and  $\gamma_1$  phases, which areas of existence extend into the quasiternary system till 1-2 mol.% and stretch along the  $\text{Ga}_2\text{Se}_3 - \text{In}_2\text{Se}_3$  system ( $\gamma_1 -$  up to 10 mol.%  $\text{In}_2\text{Se}_3$ ,  $\gamma_2 -$  up to 30 mol.%  $\text{In}_2\text{Se}_3$ ). There are small regions of homogeneity based on HTM  $\text{Cu}_2\text{Se}$ ,  $\text{CuIn}_5\text{Se}_8$ ,  $\text{CuIn}_7\text{Se}_{11}$ ,  $\text{CuIn}_{11}\text{Se}_{17}$ , 1-HTM  $\text{In}_2\text{Se}_3$ . These one-phase regions are separated by two- and three-phase equilibria.

The liquidus surface projection has been built based on the results of investigations of the quasi-binary  $\text{CuInSe}_2 - \text{Ga}_2\text{In}_8\text{Se}_{15}$  system and 6 polythermal sections. The liquidus surface projection of the  $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{Ga}_2\text{Se}_3 - \text{In}_2\text{Se}_3$  system consists of 11 fields of the primary crystallization:  $\mu$ -solid solutions based on HTM- $\text{Cu}_2\text{Se}$ ,  $\text{Cu}_3\text{InSe}_3$  compound,  $\alpha$ -solid solutions with the chalcopyrite structure,  $\beta$ -solid solutions based on HTM- $\text{CuInSe}_2$ , quaternary high-temperature  $\gamma$ -phase formed in the  $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{Ga}_2\text{Se}_3$  system,  $\delta$ -solid solutions based on  $\text{CuGa}_3\text{Se}_5$ ,  $\varepsilon$ -solid solutions based on HTM- $\text{Ga}_2\text{Se}_3$ ,  $\gamma_1$ -phase based on the  $\text{Ga}_{0.4}\text{In}_{1.6}\text{Se}_3$  composition, compounds  $\text{CuIn}_5\text{Se}_8$  and  $\text{CuIn}_{11}\text{Se}_{17}$ , and 3-HTM  $\text{In}_2\text{Se}_3$ . These fields are separated by 21 monovariant curves and 22 nonvariant points which lie on the corresponding planes of nonvariant four-phase processes. There is one quasibinary section  $\text{CuInSe}_2 - \text{Ga}_2\text{In}_8\text{Se}_{15}$  ( $\gamma_1$ ) in the system. The compounds  $\text{CuGaSe}_2$ ,  $\text{CuGa}_3\text{Se}_5$ ,  $\text{CuIn}_5\text{Se}_8$ ,  $\text{CuIn}_{11}\text{Se}_{17}$  have a peritectic type of formation. The  $\text{CuIn}_3\text{Se}_5$ ,  $\text{CuIn}_7\text{Se}_{11}$ ,  $\text{Ga}_6\text{In}_4\text{Se}_{15}$  compounds have a solid-phase type of formation, therefore, they do not have areas of primary crystallization on the liquidus surface projection.

**Keywords:**  $\text{Cu}_2\text{Se}-\text{Ga}_2\text{Se}_3-\text{In}_2\text{Se}_3$ , phase equilibrium, isothermal section, solid solutions, liquidus surface projection.

### References

1. Souilah M., Lafond A., Guillot-Deudon C., Harel S., Evain M. Structural investigation of the  $\text{Cu}_2\text{Se}-\text{In}_2\text{Se}_3-\text{Ga}_2\text{Se}_3$  phase diagram, X-ray photoemission and optical properties of the  $\text{Cu}_{1-z}(\text{In}_{0.5}\text{Ga}_{0.5})_{1+z/3}\text{Se}_2$  compounds. *Journal of Solid State Chemistry*. 2010, 183, 2274–2280. Doi: 10.1016/j.jssc.2010.08.014.
2. Olekseyuk I.D., Kadykalo E.M., Strok O.M., Zmiy O.F. Phase Diagram of the  $\text{Cu}_2\text{Se}-\text{Ga}_2\text{Se}_3$  System. *Volyn State Univ. Bull.* 2001, 41(6), 22–26.
3. Ueda K., Maeda T., Wada T. Crystallographic and optical properties of  $\text{CuGa}_3\text{S}_5$ ,  $\text{CuGa}_3\text{Se}_5$  and  $\text{CuIn}_3(\text{S},\text{Se})_5$  and  $\text{CuGa}_3(\text{S},\text{Se})_5$  systems. *Thin Solid Films*, 2017, 1–34. Doi: 10.1016/j.tsf.2017.01.036.
4. Zmiy O.F., Mishchenko I.A., Olekseyuk 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*, 2003, 1–9. Doi:10.1016/j.jallcom.2003.08.011.
5. Olekseyuk I.D., Ivaschenko I.A., Gulay L.D., Danyliuk I.V. Systema  $\text{Ga}_2\text{Se}_3-\text{In}_2\text{Se}_3$ . *Naukoviy visnik Volyn's'kogo nacional'nogo universitetu imeni Lesi Ukrainki. Himichni nauki*. 2010, 16, 42–50 (in Ukr.).
6. Ivashchenko I.A., Danyliuk I.V., IOlekseyuk.D., Halyan V.V. Phase equilibria in the quasi-ternary system  $\text{Ag}_2\text{Se}-\text{Ga}_2\text{Se}_3-\text{In}_2\text{Se}_3$  and physical properties of  $(\text{Ga}_{0.6}\text{In}_{0.4})_2\text{Se}_3$ ,  $(\text{Ga}_{0.594}\text{In}_{0.396}\text{Er}_{0.01})_2\text{Se}_3$  single crystals. *J. Solid State Chem.* 2014, 210, 102–110. Doi: 10.1016/j.jssc.2013.11.004.
7. Marushko L.P., Romanyuk Y.E., Piskach L.V., Parasyuk O.V., Olekseyuk I.D., Volkov S.V., Pekhnyo V.I. The  $\text{CuInSe}_2-\text{CuGaSe}_2-2\text{CdSe}$  system and crystal growth of the  $\gamma$ -solid solutions. *Journal of Alloys and Compounds*. 2010, 505, 101–107. Doi: 10.1016/j.jallcom.2010.06.053.