

УДК: 546.544.016+546.56+ 546.811 +546.23

Чорба 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-Sn-Se

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

### Вступ

Купрум-вмісні сполуки проявляють різноманітні властивості, серед яких термоелектричні, фотоелектричні, оптичні магнітні, суперіонні, надпровідні та ін. [1-5], що визначає область їх практичного застосування. Останні роки активно проводяться дослідження складних селенідів купруму [1, 2] як перспективних термоелектричних (ТЕ) матеріалів, що зумовлено їх перевагою над традиційними ТЕ матеріалами. Подібно до бінарного  $\text{Cu}_2\text{Se}$  [6, 7] тернарні селеніди володіють низькою фононою теплопровідністю та високою електропровідністю і термоелектричною добротністю. Зазвичай дані купрум-вмісні сполуки відносяться до провідників р-типу та кристалізуються у чотирьох основних структурних типах, серед яких варто виокремити фази з алмазоподібною структурою [1, 2]. Тетраедрична координація є характерною не лише для атому купруму але і для інших елементів, що зумовлює значну варіативність можливих складів [8]. Літературні дані вказують на існування у потрійній системі Cu-Sn-Se двох сполук з алмазоподібною структурою –  $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3$  та  $\text{Cu}_2\text{SnSe}_4$  [9-13]. Однак, однозначно підтверджено існування лише сполуки  $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3$ . Даних щодо дослідження фізико-хімічної взаємодії у системі Cu-Sn-Se у всьому концентраційному інтервалі не знайдено. Автори [9, 10] вказують на квазібінарність перерізів  $\text{Cu}_2\text{Se-SnSe}$ ,  $\text{Cu}_2\text{Se-SnSe}_2$ ,  $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3\text{-SnSe}$  та  $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3\text{-Se}$ . У роботі [14], в якій обмежилися концентраційним інтервалом Cu-Sn-SnSe- $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3\text{-Cu}_2\text{Se-Cu}$ , підтверджено квазібінарність перерізів  $\text{Cu}_2\text{Se-SnSe(SnSe}_2)$ ,  $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3\text{-SnSe}$  та встановлено часткову

квазіподвійність  $\text{Cu}_2\text{Se-Cu}_3\text{Sn}$ ,  $\text{SnSe-Cu}_3\text{Sn}$  та  $\text{SnSe-Cu}_6\text{Sn}_5$ . Область системи Cu-Sn-Se збагачена селеном є слабо вивченою, а обмежені літературні дані суперечливі. Так згідно [12, 13] у селеновому куті системи наявна сполука  $\text{Cu}_2\text{SnSe}_4$  із перспективними властивостями, у [10] вказується на простий евтектичний тип взаємодії у системі  $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3\text{-Se}$ , що виключає існування фази  $\text{Cu}_2\text{SnSe}_4$ . Таким чином, за результатом аналізу літературних даних однозначним можна вважати квазібінарність перерізів  $\text{Cu}_2\text{Se-SnSe}$ ,  $\text{Cu}_2\text{Se-SnSe}_2$  та існування фази  $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3$ . Зважаючи на вищенаведене, детальне дослідження системи Cu-Sn-Se є актуальним.

### Експериментальна частина

Досліджувані сплави одержували сплавлянням елементарних компонентів високої чистоти (99.99 мас.%) у вакуумованих ( $10^{-2}$  Па) кварцових ампулах. Максимальна температура синтезу становила  $1160^\circ\text{C}$ , гомогенізуючий відпал проводили при  $170^\circ\text{C}$  протягом 168 годин. Одержані сплави вивчали за допомогою рентгенівського фазового аналізу (РФА, порошок дифрактометр ДРОН-4-07,  $\text{CuK}\alpha$ -випромінювання, Ni-фільтр,  $\Delta 2\theta = 0.02^\circ$ , експозиція 0.5 с) та диференційного термічного аналізу (ДТА, термопара типу К, еталон  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ). Фазовий аналіз проводили шляхом порівняння експериментальних та розрахованих за літературними даними дифрактограм фаз наявних у системі Cu-Sn-Se.

### Результати та їх обговорення

Бінарні перерізи Cu-Sn, Cu-Se та Sn-Se характеризуються утворенням великої

кількості подвійних сполук [15], однак лише три з них –  $\text{Cu}_2\text{Se}$ ,  $\text{SnSe}$  та  $\text{SnSe}_2$  володіють конгруентним характером плавлення, а у системі  $\text{Cu-Sn}$  всі шість інтерметалідів плавляться інконгруентно. Фаза  $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3$ , що утворюється на перерізі  $\text{Cu}_2\text{Se-SnSe}_2$  [9, 10] плавиться конгруентно при  $695^\circ\text{C}$ . Значна кількість існуючих фаз у системі  $\text{Cu-Sn-Se}$  ускладнює її триангуляцію (рис. 1). Тому, для спрощення процесу триангуляції здійснено аналіз та порівняння температурних та концентраційних інтервалів існування фаз з інконгруентним характером плавлення.

Подвійні системи  $\text{Cu-Sn}$ ,  $\text{Cu-Se}$  характеризуються наявністю фаз, що існують у вузькому температурному інтервалі або зазнають твердофазного розкладу. В той же час інконгруентні селеніди ( $\text{CuSe}$ ,  $\text{CuSe}_2$ ) та інтерметаліди ( $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$ ,  $\text{Cu}_3\text{Sn}$ ) купруму існують у широкому температурному інтервалі (є стабільними нижче відповідних перитектичних температур розкладу). Внаслідок цього, нижче температур перитектичного розкладу, перерізи за участю інконгруентних фаз можуть бути квазібінарними. Тому при проведенні триангуляції вони були враховані. Таким чином, температура гомогенізуючого відпалу, що повинна перешкоджати формуванню термічно нестабільних фаз була нами обмежена  $170^\circ\text{C}$ . Дана температура є нижче температур плавлення як найбільш легкоплавкого компонента ( $\text{Se}$ ) так і відповідних твердофазних процесів.

За даних умов у досліджуваній потрійній системі  $\text{Cu-Sn-Se}$  існують сім бінарних фаз:  $\text{Cu}_2\text{Se}$ ,  $\text{CuSe}$ ,  $\text{CuSe}_2$ ,  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$ ,  $\text{Cu}_3\text{Sn}$ ,  $\text{SnSe}$  та  $\text{SnSe}_2$ . Дані щодо фази  $\text{Cu}_2\text{SnSe}_4$  є суперечливими, у зв'язку із чим для підтвердження або спростування існування фази  $\text{Cu}_2\text{SnSe}_4$  здійснено його синтез та дослідження одержаного зразку методом РФА. Фазовий склад одержаного зразку відповідає суміші  $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3$  та  $\text{Se}$  (рис. 2).

Додатково здійснено дослідження методом ДТА сплавів, що відповідає складу  $\text{Cu}_2\text{SnSe}_4$  (4) та двох точок (3, 5), які знаходяться на можливому перерізі  $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3\text{-Se}$  (рис. 3). Криві нагріву сплавів 3-5 містять ендотермічний ефект при  $217^\circ\text{C}$ , що співпадають з температурою моноваріантної

горизонталі у системі  $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3\text{-Se}$  наведеній у роботі [17].

Отже, існування тернарної фази  $\text{Cu}_2\text{SnSe}_4$  не підтверджено. В той же час результати ДТА та РФА вказують на квазібінарність перерізу  $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3\text{-Se}$ , про що вказувалось у роботі [17].

Враховуючи вище сказане, при триангуляції враховувалась 7 бінарних фаз, тернарна фаза  $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3$  та квазібінарність перерізів  $\text{Cu}_2\text{Se-SnSe}$ ,  $\text{Cu}_2\text{Se-SnSe}_2$ ,  $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3\text{-Se}$ . Таким чином, загальна система  $\text{Cu-Sn-Se}$  поділяється на 2 підсистеми:  $\text{Cu-Sn-SnSe-Cu}_2\text{Se}$  та  $\text{Cu}_2\text{Se-SnSe-Se}$  (рис. 4), триангуляція яких здійснювалася окремо та незалежно один від одного.

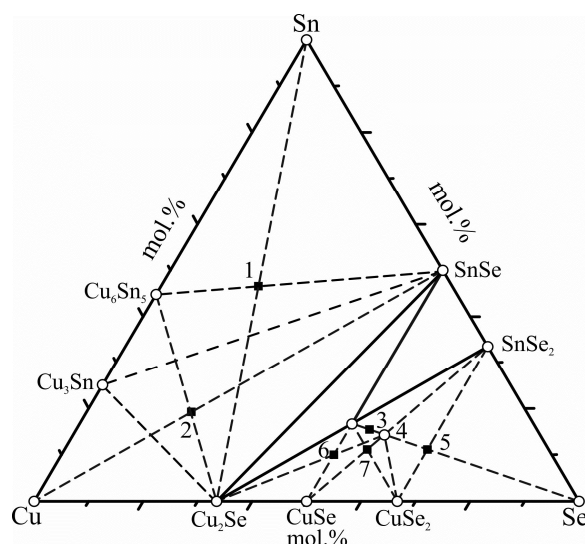


Рис. 1. Можливі квазібінарні перерізи та вибір експериментальних точок у системі  $\text{Cu-Sn-Se}$ .

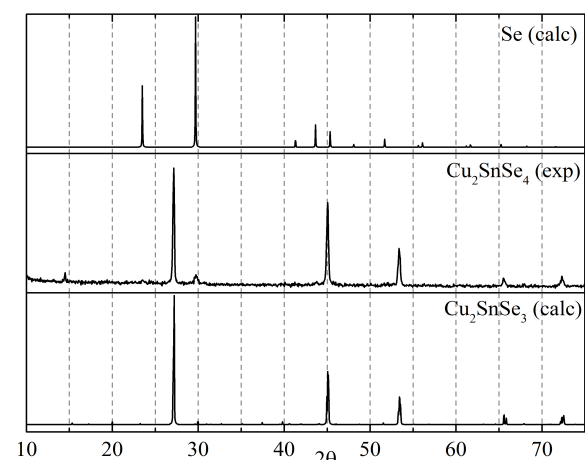


Рис. 2. Експериментальна дифрактограма  $\text{Cu}_2\text{SnSe}_4$  та розраховані за літературними даними дифрактограми  $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3$  [11] та  $\text{Se}$  [16].

Оскільки квазіпотрійна система  $\text{Cu}_2\text{Se}-\text{SnSe}-\text{SnSe}_2$  містить лише один переріз ( $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3-\text{SnSe}$ ), що не перетинається іншими, тому він однозначно є квазібінарним.

Квазіпотрійна система  $\text{Cu}_2\text{Se}-\text{Cu}_2\text{SnSe}_3-\text{Se}$  містить два перерізи, які при врахуванні квазібінарності системи  $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3-\text{Se}$ , не перетинаються іншими, а відтак є також квазібінарними. Для підтвердження даного факту нами досліджено фазовий склад сплавів 6 та 7. Дифрактограми зразків 6 та 7 є двофазними (рис. 5) та містять рефлекси  $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3$  та  $\text{CuSe}$  (6) і  $\text{CuSe}_2$  (7) відповідно. Одержані результати підтверджують квазібінарність перерізів  $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3-\text{CuSe}$  та  $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3-\text{CuSe}_2$  (рис. 4).

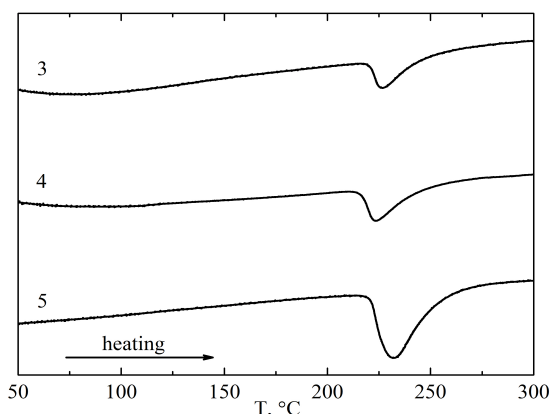


Рис. 3. Криві нагріву сплавів, що відповідають експериментальним точкам 3-5.

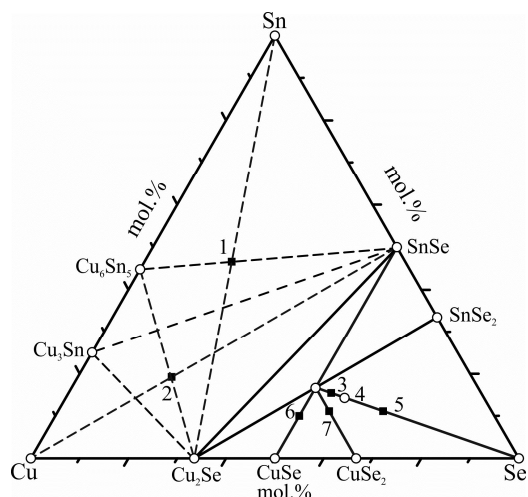


Рис. 4. Квазібінарні перерізи системи  $\text{Cu}-\text{Sn}-\text{Se}$  з врахуванням квазібінарності перерізів  $\text{Cu}_2\text{Se}-\text{SnSe}$ ,  $\text{Cu}_2\text{Se}-\text{SnSe}_2$  та  $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3-\text{Se}$ .

Для встановлення квазібінарних перерізів підсистеми  $\text{Cu}-\text{Sn}-\text{SnSe}-\text{Cu}_2\text{Se}$  здійснювали синтез та фазовий аналіз лише значущих точок, що знаходяться в областях найбільшої інформативності [18]. Це забезпечує встановлення характеру максимальної кількості перетинаючих перерізів при мінімальній кількості синтезів.

У підсистемі  $\text{Cu}-\text{Sn}-\text{SnSe}-\text{Cu}_2\text{Se}$  здійснено синтез та фазовий аналіз двох точок:  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5+\text{SnSe} \leftrightarrow \text{Sn}+\text{Cu}_2\text{Se}$  (1) та  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5+\text{Cu}_2\text{Se} \leftrightarrow \text{Cu}+\text{SnSe}$  (2). Дифрактограми зразків 1 та 2 є багатофазними (рис. 6).

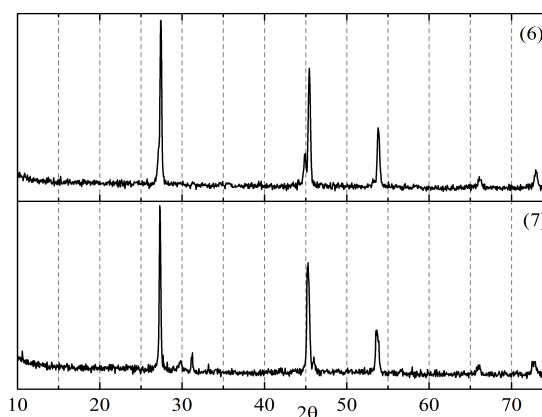


Рис. 5. Експериментальні дифрактограми точок 6 та 7 у системі  $\text{Cu}-\text{Sn}-\text{Se}$ .

Так дифрактограма зразку 1 містить рефлекси нтм- $\text{SnSe}$  та інтерметаліду  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$ . Дифрактограма зразку 2 характеризується наявністю трьох систем рефлексів, що належать селенідам нтм- $\text{Cu}_2\text{Se}$  і нтм- $\text{SnSe}$  та інтерметаліду  $\text{Cu}_3\text{Sn}$ . Таким чином встановлено, що у підсистемі  $\text{Cu}-\text{Sn}-\text{SnSe}-\text{Cu}_2\text{Se}$  квазібінарними є перерізи  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5-\text{SnSe}$ ,  $\text{Cu}_3\text{Sn}-\text{SnSe}$  та  $\text{Cu}_3\text{Sn}-\text{Cu}_2\text{Se}$  (рис. 7).

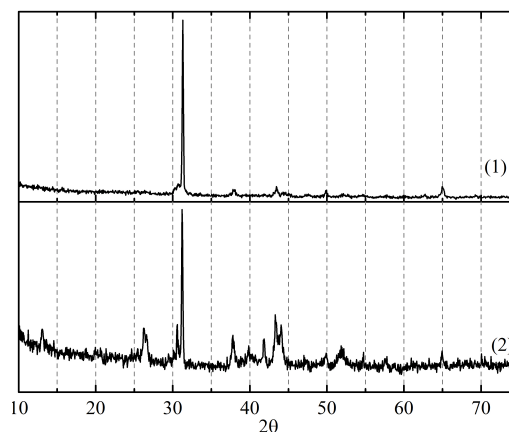


Рис. 6. Експериментальні дифрактограми точок 1 та 2 у системі  $\text{Cu}-\text{Sn}-\text{Se}$ .

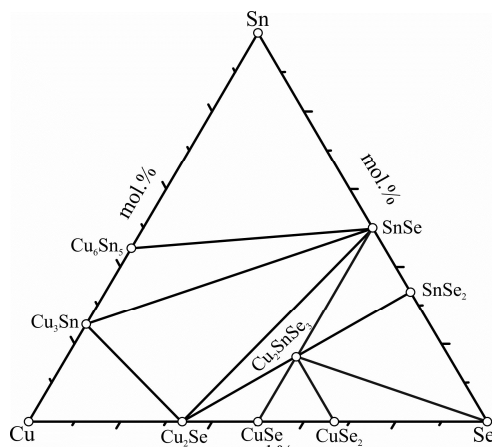


Рис. 7. Квазібінарні перерізи системи Cu–Sn–Se.

Квазіподвійність перерізів  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$ – $\text{SnSe}$ ,  $\text{Cu}_3\text{Sn}$ – $\text{SnSe}$  та  $\text{Cu}_3\text{Sn}$ – $\text{Cu}_2\text{Se}$  підтверджує результати представлені у роботі [14].

### Висновки

Методами РФА та ДТА встановлено, що у системі Cu–Sn–Se формується лише одна тернарна сполука –  $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3$ . Утворення фази  $\text{Cu}_2\text{SnSe}_4$  не підтверджено, а сплав, що відповідає її стехіометричному складу є сумішню  $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3$  та Se. За результатами фазового аналізу у комбінації з літературними даними проведено триангуляцію системи Cu–Sn–Se при  $170^\circ\text{C}$ . Підтверджено квазібінарність перерізів  $\text{Cu}_2\text{Se}$ – $\text{SnSe}$ ,  $\text{Cu}_2\text{Se}$ – $\text{SnSe}_2$ ,  $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3$ –Se,  $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3$ – $\text{SnSe}$ ,  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$ – $\text{SnSe}$ ,  $\text{Cu}_3\text{Sn}$ – $\text{SnSe}$  і  $\text{Cu}_3\text{Sn}$ – $\text{Cu}_2\text{Se}$  та вперше встановлено квазібінарність перерізів  $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3$ – $\text{CuSe}$  та  $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3$ – $\text{CuSe}_2$ .

### Список використаних джерел

1. 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.
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. Schlachter A., Harvey P.D. Properties and applications of copper halide-chalcogenoether and -chalcogenone networks and functional materials. *J. Mater. Chem. C.* 2021, 9, 6648–6685. Doi: 10.1039/D1TC00585E.
4. Thirumavalavan S., Mani K., Sagadevan S. Investigation of the structural, optical and electrical properties of copper selenide thin films. *Materials*

*Research.* 2015, 18(5), 1000–1007. Doi: 10.1590/1516-1439.039215.

5. Boltaev G.S., Ganeev R.A., Krishnendu P.S. Zhang K., Guo C. Nonlinear optical characterization of copper oxide nanoellipsoids. *Sci. Rep.* 2019, 9, 11414. Doi: 10.1038/s41598-019-47941-8.

6. Byeon D., Sobota R., Delime-Codrin K., Choi S., Hirata K., Adachi M., Takeuchi T. Discovery of colossal Seebeck effect in metallic  $\text{Cu}_2\text{Se}$ . *Nat. Commun.* 2019, 10(1), 1–7. Doi: 10.1038/s41467-018-07877-5.

7. 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.

8. Shay J.L., Wernick J.H. Ternary chalcopyrite semiconductors: growth, electronic properties and applications. Oxford: *Pergamon Press*, 1975. P. 254.

9. Rivet J., Laruelle P., Flahaut, J. Phase Diagrams of the  $\text{SnSe}$ - $\text{Cu}_2\text{Se}$  and  $\text{SnSe}_2$ - $\text{Cu}_2\text{Se}$  Systems. Order-Disorder Phenomena and Thermoconductivity of  $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3$  Compound. *Bull. Soc. Chim. Fr.* 1970, 5, 1667–1670.

10. Berger L.I., Kotina E.K. Phase Diagrams of the  $\text{Cu}_2\text{Se}$ - $\text{SnSe}_2$ ,  $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3$ - $\text{SnSe}$  and  $\text{Cu}_2\text{Se}$ - $\text{SnSe}$  Systems. *Inorg. Mater.* 1973, 9 (3), 330–322.

11. Delgado G.E., Mora A.J., Marciano G., Rincón C. Crystal structure refinement of the semiconducting compound  $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3$  from X-ray powder diffraction data. *Mat. Res. Bull.* 2003, 38(15), 1949–1955. Doi: 10.1016/j.materresbull.2003.09.017.

12. Marciano G., Rincón C., Marín G., Tovar R. Crystal growth and characterization of the cubic semiconductor  $\text{Cu}_2\text{SnSe}_4$ . *J. Appl. Phys.* 2002, 92, 1811–1815. Doi:10.1063/1.1492018.

13. Ge Z., Salvador J.R., Nolas G.S. Selective Synthesis of  $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3$  and  $\text{Cu}_2\text{SnSe}_4$  Nanocrystals. *Inorg. Chem.* 2014, 53, 4445–4449. Doi: 10.1021/ic500100e.

14. Мороз В.М., Щурок А.І., Олексин Д.І., Мороз М.В. Т-х простір Cu-Sn-SnSe- $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3$ - $\text{Cu}_2\text{Se}$ -Cu системи Cu-Sn-Se. *Фізика і хімія твердого тіла.* 2002, 3 (4), 654–658.

15. ASM International Handbook Committees. ASM handbook. Vol.3, Alloy phase diagrams (8th Edition). Materials Park. Ohio: *ASM International*, 1992. P. 1741.

16. Cherin P., Unger P. The crystal structure of trigonal selenium. *Inorg. Chem.* 1967, 6(8), 1589–1591. Doi:10.1021/ic50054a037.

17. Berger L.I., Kotina E.G., Obobzenko Yu.V., Obodovskaya A.E. Cross Sections of the System Cu-Sn-Se. *Inorg. Mater.* 1973, 9(2), 203–207.

18. Niepel L, Malinovsky M. Triangulation of phase diagrams. *Chem. Pap.* 1978, 32(6), 810–820.

Стаття надійшла до редакції: 12.11.2021 р.

## TRIANGULATION OF THE Cu-Sn-Se SYSTEM

**Chorba 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*

Copper-containing compounds exhibit a wide range of properties, including thermoelectric, photoelectric, optical magnetic, superionic, superconducting, etc., which determines the areas of their practical use. In recent years, studies of complex copper selenides as promising thermoelectric (TE) materials have been actively carried out due to their advantages over traditional TE materials. Like binary  $\text{Cu}_2\text{Se}$ , ternary selenides have low phonon thermal conductivity and high electrical conductivity and thermoelectric quality factor. Typically, copper-containing compounds belong to the p-type conductors and crystallize in four main structural types, among which phases with a diamond-like structure should be distinguished. Data on the nature of physicochemical interaction in the Cu – Sn – Se system are limited and contradictory. In view of this, it is important to carry out the triangulation of the ternary system Cu–Sn–Se, which is the first stage of the study of multicomponent systems.

The investigated alloys of the Cu – Sn – Se system were obtained by fusing elementary components of high purity in vacuum quartz ampoules. The obtained alloys were investigated using X-ray powder diffraction (XRD) and differential thermal (DTA) analyzes. At the temperature of homogenizing annealing ( $170^\circ\text{C}$ ) there are seven binary  $\text{Cu}_2\text{Se}$ ,  $\text{CuSe}$ ,  $\text{CuSe}_2$ ,  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$ ,  $\text{Cu}_3\text{Sn}$ ,  $\text{SnSe}$ ,  $\text{SnSe}_2$  and one ternary phase  $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3$  stable in the Cu – Sn – Se ternary system. The existence of the ternary phase of  $\text{Cu}_2\text{SnSe}_4$  has not been confirmed, because the alloy corresponding to its stoichiometric composition is a mixture of  $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3$  and Se. To establish quasibinary sections of the Cu – Sn – Se system were performed the synthesis and phase analysis of only the significant points in the most informative areas. This ensures the establishment of the nature of the maximum number of quasibinary sections with a minimum number of syntheses. According to the results of phase analysis in combination with the literature data the triangulation of the Cu – Sn – Se system was carried out at  $170^\circ\text{C}$ . The quasibinary of the  $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{SnSe}$ ,  $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{SnSe}_2$ ,  $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3 - \text{Se}$ ,  $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3 - \text{SnSe}$ ,  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5 - \text{SnSe}$ ,  $\text{Cu}_3\text{Sn} - \text{SnSe}$ , and  $\text{Cu}_3\text{Sn} - \text{Cu}_2\text{Se}$  sections was confirmed, and the quasibinary of the  $\text{Cu}_3\text{Sn} - \text{Cu}_2\text{Se}$  was established at first.

**Keywords:** triangulation; quasibinary section; phase analysis.

### References

1. 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.
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. Schlachter A., Harvey P.D. Properties and applications of copper halide-chalcogenoether and -chalcogenone networks and functional materials. *J. Mater. Chem. C.* 2021, 9, 6648–6685. Doi: 10.1039/D1TC00585E.
4. Thirumavalavan S., Mani K., Sagadevan S. Investigation of the structural, optical and electrical properties of copper selenide thin films. *Materials Research.* 2015, 18(5), 1000–1007. Doi: 10.1590/1516-1439.039215.
5. Boltaev G.S., Ganeev R.A., Krishnendu P.S. Zhang K., Guo C. Nonlinear optical characterization of copper oxide nanoellipsoids. *Sci. Rep.* 2019, 9, 11414. Doi: 10.1038/s41598-019-47941-8.
6. Byeon D., Sobota R., Delime-Codrin K., Choi S., Hirata K., Adachi M., Takeuchi T. Discovery of colossal Seebeck effect in metallic  $\text{Cu}_2\text{Se}$ . *Nat. Commun.* 2019, 10(1), 1–7. Doi: 10.1038/s41467-018-07877-5.
7. 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.
8. Shay J.L., Wernick J.H. Ternary chalcopyrite semiconductors: growth, electronic properties and applications. Oxford: Pergamon Press, 1975. P. 254.

9. Rivet J., Laruelle P., Flahaut, J. Phase Diagrams of the SnSe-Cu<sub>2</sub>Se and SnSe<sub>2</sub>-Cu<sub>2</sub>Se Systems. Order-Disorder Phenomena and Thermoconductivity of Cu<sub>2</sub>SnSe<sub>3</sub> Compound. *Bull. Soc. Chim. Fr.* 1970, 5, 1667–1670.
10. Berger L.I., Kotina E.K. Phase Diagrams of the Cu<sub>2</sub>Se-SnSe<sub>2</sub>, Cu<sub>2</sub>SnSe<sub>3</sub>-SnSe and Cu<sub>2</sub>Se-SnSe Systems. *Inorg. Mater.* 1973, 9 (3), 330–322.
11. Delgado G.E., Mora A.J., Marcano G., Rincón C. Crystal structure refinement of the semiconducting compound Cu<sub>2</sub>SnSe<sub>3</sub> from X-ray powder diffraction data. *Mat. Res. Bull.* 2003, 38(15), 1949–1955. Doi: 10.1016/j.materresbull.2003.09.017.
12. Marcano G., Rincón C., Marín G., Tovar R. Crystal growth and characterization of the cubic semiconductor Cu<sub>2</sub>SnSe<sub>4</sub>. *J. Appl. Phys.* 2002, 92, 1811–1815. Doi:10.1063/1.1492018.
13. Ge Z., Salvador J.R., Nolas G.S. Selective Synthesis of Cu<sub>2</sub>SnSe<sub>3</sub> and Cu<sub>2</sub>SnSe<sub>4</sub> Nanocrystals. *Inorg. Chem.* 2014, 53, 4445–4449. Doi: 10.1021/ic500100e.
14. Moroz V.M., Shchurok A.I., Oleksyn D.I., Moroz M.V. T-x Space Cu-Sn-SnSe-Cu<sub>2</sub>SnSe<sub>3</sub>-Cu<sub>2</sub>Se-Cu of Systems Cu-Sn-Se. *Physics and chemistry of solid state.* 2002, 3 (4), 654–658 (in Ukr).
15. ASM International Handbook Committees. ASM handbook. Vol.3, Alloy phase diagrams (8th Edition). Materials Park, Ohio: *ASM International*, 1992. P. 1741.
16. Cherin P., Unger P. The crystal structure of trigonal selenium. *Inorg. Chem.* 1967, 6(8), 1589–1591. Doi:10.1021/ic50054a037.
17. Berger L.I., Kotina E.G., Oboznenko Yu.V., Obodovskaya A.E. Cross Sections of the System Cu-Sn-Se. *Inorg. Mater.* 1973, 9(2), 203–207.
18. Niepel L, Malinovský M. Triangulation of phase diagrams. *Chem. Pap.* 1978, 32(6), 810–820.