

**І. Д. Олексюк** – доктор хімічних наук, професор, завідувач кафедри загальної та неорганічної хімії Волинського національного університету імені Лесі Українки;

**І. А. Іващенко** – кандидат хімічних наук, доцент кафедри загальної та неорганічної хімії Волинського національного університету імені Лесі Українки;

**Л. Д. Гулай** – доктор хімічних наук, завідувач кафедри екології та охорони навколишнього середовища Волинського національного університету імені Лесі Українки;

**І. В. Данилюк** – магістр кафедри загальної та неорганічної хімії Волинського національного університету імені Лесі Українки

## Система $Ga_2Se_3-In_2Se_3$

*Роботу виконано на кафедрі загальної та неорганічної хімії ВНУ ім. Лесі Українки*

Методами рентгенофазового та диференційно-термічного аналізів досліджено квазібінарну систему  $Ga_2Se_3-In_2Se_3$ . За результатами досліджень та літературними даними побудовано її діаграму стану. Підтверджено існування фази  $\gamma_1$ , ізоструктурної до  $\gamma-In_2Se_3$  (пр. гр.  $P6_1$ ) та фази  $\gamma_2$ , що кристалізується в тій же пр. гр.  $P6_1$ .

**Ключові слова:** рентгенофазовий аналіз, диференційно-термічний аналіз, система  $Ga_2Se_3-In_2Se_3$ .

**Олексюк І. Д., Іващенко І. А., Гулай Л. Д., Данилюк І. В. Уточнение взаимодействия компонентов в системе  $Ga_2Se_3-In_2Se_3$ .** Методами рентгенофазового та диференціально-термічного аналізу досліджено квазібінарну систему  $Ga_2Se_3-In_2Se_3$ . По результатам исследований и литературным данным построена её диаграмма состояния. Подтверждено существование фазы  $\gamma_1$ , изоструктурной к  $\gamma-In_2Se_3$  (пр. гр.  $P6_1$ ) и фазы  $\gamma_2$ , которая кристаллизуется в той же пр. гр.  $P6_1$ .

**Ключевые слова:** рентгенофазовий аналіз, диференціально-термічний аналіз, система  $Ga_2Se_3-In_2Se_3$ .

**Olekseyuk I. D., Ivashchenko I. A., Gulay L. D., Danulyk I. V. The Specify of Interaction of Components in the  $Ga_2Se_3-In_2Se_3$  System.** The quasi-binary system  $Ga_2Se_3-In_2Se_3$  was investigated by XRD and differential-thermal measurements. The diagram of phase equilibrium was constructed from the investigation results and literature data. The existence of  $\gamma_1$  phase, isostructural for  $\gamma-In_2Se_3$  (sp. gr.  $P6_1$ ) and phase  $\gamma_2$ , which crystallises in the same sp. gr.  $P6_1$  were confirmed.

**Key words:** X-ray phase analysis, differential thermal analysis,  $Ga_2Se_3-In_2Se_3$  system.

**Постановка наукової проблеми та її значення. Аналіз останніх досліджень із цієї проблеми.** Сполуки  $Ga_2Se_3$  та  $In_2Se_3$ , за даними кількох авторів, кристалізуються в різних просторових групах (табл. 1). У роботі [4] вказується на статистичний розподіл атомів Me в тетраедричних та октаедричних порожнинах. При відпалі цих сполук у певному температурному інтервалі на рентгенограмах спостерігаються надструктурні лінії, що свідчить про впорядковане розміщення атомів металу по порожнинах. При цьому утворюється структура з більшою елементарною коміркою та нижчою симетрією. Здатність атомів Me до впорядкування впливає на велику кількість варіантів розрахунку структур для однієї і тієї ж модифікації, що видно з табл. 1 для різних модифікацій  $Ga_2Se_3$  і  $In_2Se_3$ . Оскільки процес впорядкування відбувається дуже повільно, то зразки, отримані різними методами, з різною термічною обробкою, дають у межах однієї модифікації різну дифракційну картину. У роботах [14; 15] вивчалися фазові рівноваги в системі  $Ga_2Se_3-In_2Se_3$ . За цими даними в системі існують чотири фази:  $In_2Se_3$ ,  $Ga_2Se_3$ ,  $\gamma_1$ ,  $\gamma_2$ . Тверді розчини  $\gamma_1$  існують у межах 2–55 мол. %  $Ga_2Se_3$ . Для складу  $(Ga_{0.4}In_{0.6})_2Se_3$  дифрактограму проіндексовано в пр. гр.  $P6_122$  або  $P6_322$  з параметрами елементарної комірки  $a = 0,698(1)$  нм,  $c = 1,894(2)$  нм [16; 17]. У роботі [16] внесено поправку на пр. гр.  $P6_1$  і  $P6_5$ . На думку авторів [14; 15], фаза  $\gamma_1$  може бути ізоструктурною до  $\gamma-In_2Se_3$ . Тверді розчини  $\gamma_2$  існують у межах 60–75 мол. %  $Ga_2Se_3$ . Дифрактограма, знята для складу  $(Ga_{0.6}In_{0.4})_2Se_3$ , проіндексована в гексагональній сингонії, пр. гр.  $P6_1$ , із періодами  $a = 0,682(1)$  нм,  $c = 1,930(2)$  нм [15; 17]. При нагріванні зразків фази  $\gamma_2$  вище 1100 К і швидкому охолодженні в них фіксували рефлекси кубічної структури типу ZnS. Це пояснюється авторами [15] наявністю при 1100 К фазового перетво-

рення, що підтверджується даними ДТА. За цими результатами побудовано метастабільну та стабільну діаграму стану системи  $\text{Ga}_2\text{Se}_3\text{-In}_2\text{Se}_3$  (рис. 1, 2).

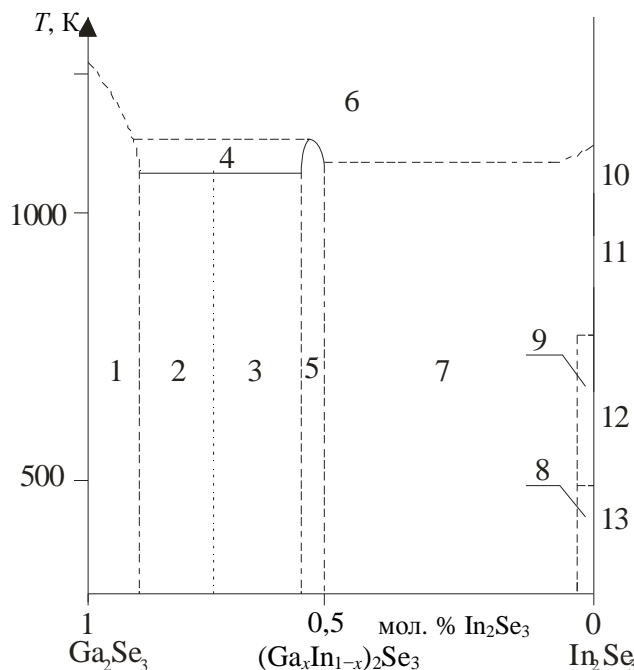
Таблиця 1

Кристалічна структура та деякі фізичні властивості поліморфних модифікацій  $\text{Ga}_2\text{Se}_3$  та  $\text{In}_2\text{Se}_3$ 

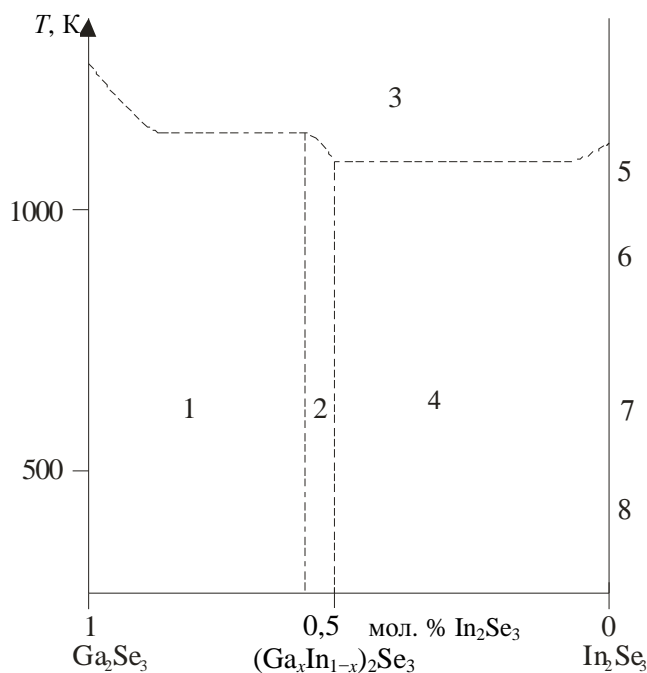
Полім. модиф.	Пр. гр., [л-ра]	Спосіб дослідження, [л-ра]	Періоди елементарної комірки, нм, [л-ра]	$T_{пл.}, T_{пл.}, K$ , [л-ра]
$\alpha\text{-Ga}_2\text{Se}_3$	$F \bar{4}3m$ [1]	полікристал [1]	$a = 0,5429$ [1]	---
$\beta\text{-Ga}_2\text{Se}_3$	$C1c1$ [2; 3]	полікристал [2] монокристал [3]	$a = 0,66608, b = 1,16516, c = 0,66491,$ $b = 108,84$ [2]; $a = 0,6661, b = 1,165, c = 0,666,$ $b = 108,12$ [3]	1293 [4]
$\alpha\text{-In}_2\text{Se}_3$	$P6_3$ [5-7]	монокристал [5; 6]	$a = 0,401, c = 1,924$ [5]; $a = 1,160, c = 1,924$ [6]; $a = 0,403, c = 1,910$ [7]	473 [6; 10; 12; 13]
	$R3m$ [5; 8]	монокристал [5; 8]	$a = 0,403, c = 1,924$ [5]; $a = 0,405, c = 2,877$ [8]	
	$P6_3/mmc$ [9]	полікристал [9]	$a = 0,4025, c = 1,9235$ [9]	
$\beta\text{-In}_2\text{Se}_3$	$P6_5$ [6; 7]	монокристал [6; 7]	$a = 0,711, c = 1,930$ [6]; $a = 0,403, c = 2,890$ [7]	923 [6] 915 [12]
	$R \bar{3}m$ [8]	монокристал [8]	$a = 0,405, c = 2,941$ [8]	
$\gamma\text{-In}_2\text{Se}_3$	кубічна [6]	монокристал [6]	$a = 1,010$ [6]	1023 [6]
	$P6_1$ [10; 11]	монокристал [11]	$a = 0,71286, c = 1,9381$ [11]	1038 [12]
$\delta\text{-In}_2\text{Se}_3$	моноклінна [6]	монокристал [6]	—	1173 [6]
	гексагональна [9]	полікристал [9]	$a = 0,4014, c = 0,964$ [9]	1161 [13]

Враховуючи те, що нами заплановано дослідження квазіпотрійної системи  $\text{Ag}_2\text{Se-Ga}_2\text{Se}_3\text{-In}_2\text{Se}_3$  у повному концентраційному та температурному інтервалах 875–1400 К, необхідні точні дані по фазових рівновагах у квазібінарній системі  $\text{Ga}_2\text{Se}_3\text{-In}_2\text{Se}_3$ . Оскільки остаточного варіанту її діаграми стану не існує, виникає потреба дослідити цю систему.

**Матеріали і методи.** Для подальшого дослідження системи отримано 21 сплав у повному концентраційному інтервалі. Синтез сплавів проводили у кварцових ампулах, вакуумованих до залишкового тиску 0,1 Па, шляхом ступінчастого нагрівання простих речовин (Ga – 99,999 ваг.%, In – 99,999 ваг. %, Se – 99,9997 ваг. %) до максимальної температури 1300 К. Гомогенізуючий відпал проводили при 820 К протягом 300 год та при 1110 К протягом 240 год. Отримані зразки досліджували методом рентгенофазового аналізу (РФА), який проводили за дифрактограмами (рентгенівський дифрактометр ДРОН 4-13,  $\text{CuK}_\alpha$ -випромінювання). Зйомка дифрактограми для складу  $(\text{Ga}_{0,65}\text{In}_{0,35})_2\text{Se}_3$  проводилася на установці ДРОН 4-13,  $\text{CuK}_\alpha$ -випромінювання, крок сканування  $2\theta = 0,05^\circ$ , час експозиції 15 с. Криві диференційно-термічного аналізу записувалися з використанням Pt/Pt-Rh термопари на установці, що складається з печі регульованого нагріву “Термодент” і двокоординатного самописця Н307-1 ХУ.



**Рис. 1.** Метастабільна діаграма стану системи  $Ga_2Se_3$ – $In_2Se_3$  [15]: 1 -  $\alpha$ - $Ga_2Se_3$ ; 2; 3 -  $\alpha$ - $Ga_2Se_3 + \gamma_2$ ; 4 -  $\alpha$ - $Ga_2Se_3 + L$ ; 5 -  $\gamma_2 + \gamma_1$ ; 6 -  $L$ ; 7 -  $\gamma_1$ ; 8 -  $\gamma_1 + \alpha$ - $In_2Se_3$ ; 9 -  $\gamma_1 + \beta$ - $In_2Se_3$ ; 10 -  $\delta$ - $In_2Se_3$ ; 11 -  $\gamma$ - $In_2Se_3$ ; 12 -  $\beta$ - $In_2Se_3$ ; 13 -  $\alpha$ - $In_2Se_3$

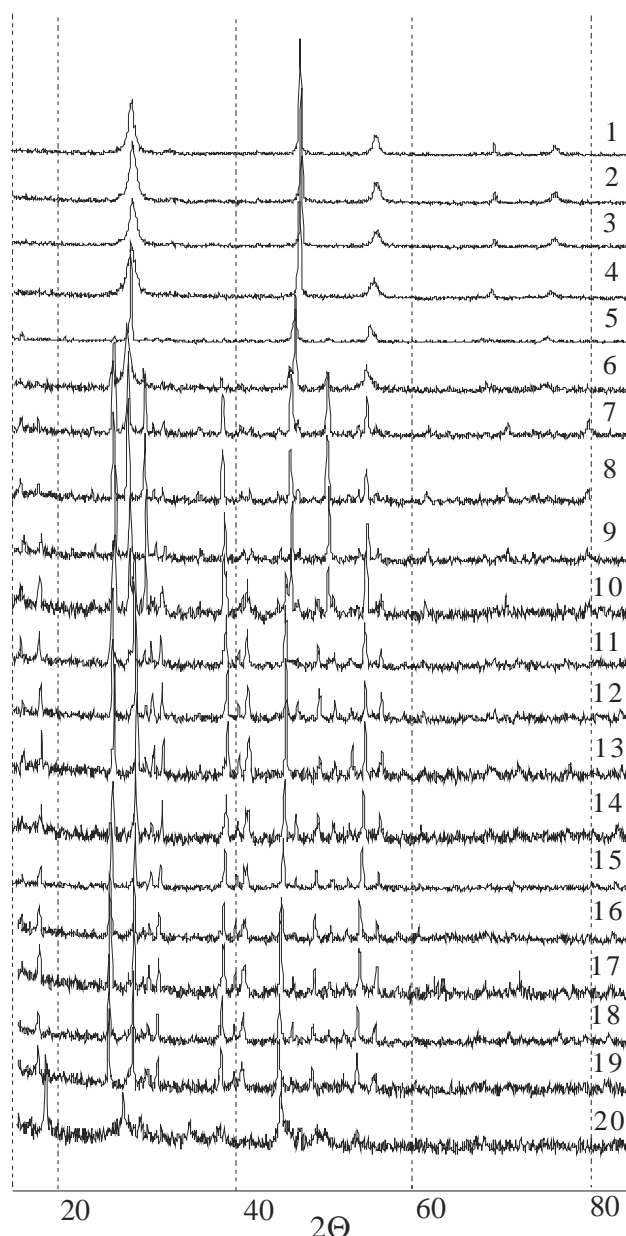


**Рис. 2.** Стабільна діаграма стану системи  $Ga_2Se_3$ – $In_2Se_3$  [15]: 1 -  $\alpha$ - $Ga_2Se_3$ ; 2 -  $\alpha$ - $Ga_2Se_3 + \gamma_1$ ; 3 -  $L$ ; 4 -  $\gamma_1$ ; 5 -  $\delta$ - $In_2Se_3$ ; 6 -  $\gamma$ - $In_2Se_3$ ; 7 -  $\beta$ - $In_2Se_3$ ; 8 -  $\alpha$ - $In_2Se_3$

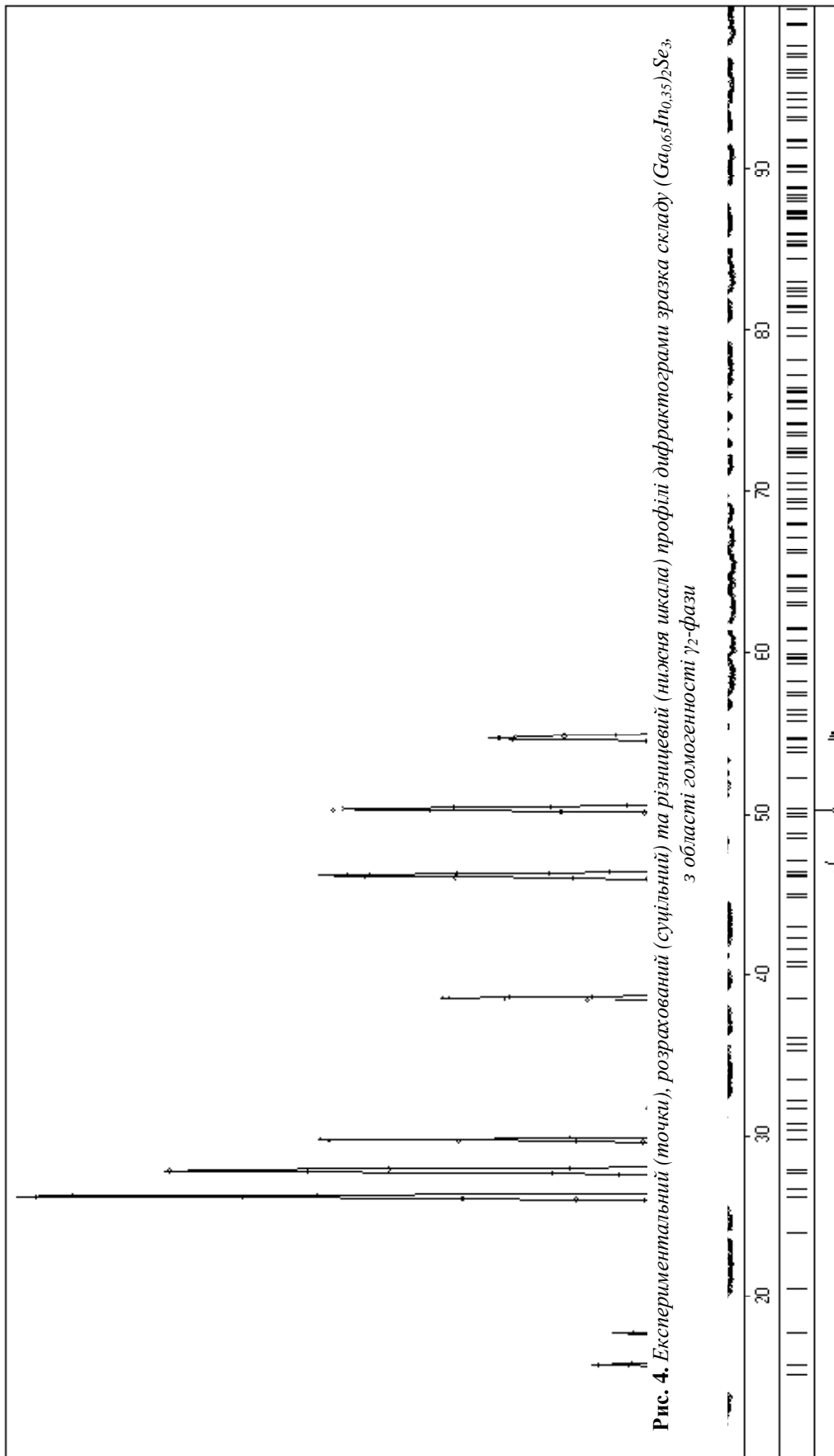
**Виклад основного матеріалу й обґрунтування отриманих результатів дослідження.** Результати РФА зразків, відпалених при 820 К, наведено на рис. 3. Дифрактограма  $Ga_2Se_3$  індексується в кубічній сингонії, пр. гр.  $F\bar{4}3m$ , із періодом решітки  $a = 0,5423(4)$  нм. Область гомогенності на основі  $Ga_2Se_3$  простягається до 17 мол. %  $In_2Se_3$  при зміні періодів решітки до  $a = 0,5476(3)$  нм для зразка складу  $(Ga_{0,8}In_{0,2})_2Se_3$ . В області 32–42 мол. %  $In_2Se_3$  існує фаза  $\gamma_2$ , що була проіндексована в гексагональній сингонії, пр. гр.  $P6_3$ . Періоди елементарної комірки в області її існування змінюються від  $a = 0,68291(9)$  нм,  $c = 1,9324(3)$  нм для складу  $(Ga_{0,7}In_{0,3})_2Se_3$  до  $a = 0,6871(8)$  нм,  $c = 1,9373(2)$  нм для

складу  $(\text{Ga}_{0,55}\text{In}_{0,45})_2\text{Se}_3$ , що добре збігається з літературними даними [14; 15; 17]. Дифрактограму знято для складу  $(\text{Ga}_{0,65}\text{In}_{0,35})_2\text{Se}_3$ , уточнено в гексагональній сингонії, пр. гр.  $R\bar{6}_1$ , результати розрахунку наведено в табл. 2–4, рис. 4. В області 57–97 мол. %  $\text{In}_2\text{Se}_3$  існує фаза  $\gamma_1$ , дифрактограму якої проіндексовано в гексагональній сингонії, пр. гр.  $R\bar{6}_1$ . Періоди елементарної комірки в області її існування змінюються від  $a = 0,6974(1)$  нм,  $c = 1,9003(4)$  нм для складу  $(\text{Ga}_{0,45}\text{In}_{0,55})_2\text{Se}_3$  до  $a = 0,7120(1)$  нм,  $c = 1,9346(7)$  нм для складу  $(\text{Ga}_{0,05}\text{In}_{0,95})_2\text{Se}_3$ , що добре збігається з літературними даними [14; 15; 17]. Для  $\text{In}_2\text{Se}_3$  при 820 К отримується низькотемпературна  $\alpha$ -модифікація, що індексується у пр. гр.  $R\bar{6}_3/mmc$  із періодами елементарної комірки  $a = 0,40242(5)$  нм,  $c = 1,9251(2)$  нм, що добре узгоджується з даними [9].

**Рис. 3.** Результати РФА зразків системи  $\text{Ga}_2\text{Se}_3\text{--In}_2\text{Se}_3$ , відпалених при 820 К: 1 –  $\text{Ga}_2\text{Se}_3$ ; 2 –  $(\text{Ga}_{0,95}\text{In}_{0,05})_2\text{Se}_3$ ; 3 –  $(\text{Ga}_{0,90}\text{In}_{0,10})_2\text{Se}_3$ ; 4 –  $(\text{Ga}_{0,85}\text{In}_{0,15})_2\text{Se}_3$ ; 5 –  $(\text{Ga}_{0,80}\text{In}_{0,20})_2\text{Se}_3$ ; 6 –  $(\text{Ga}_{0,75}\text{In}_{0,25})_2\text{Se}_3$ ; 7 –  $(\text{Ga}_{0,70}\text{In}_{0,30})_2\text{Se}_3$ ;



8 –  $(\text{Ga}_{0,65}\text{In}_{0,35})_2\text{Se}_3$ ; 9 –  $(\text{Ga}_{0,60}\text{In}_{0,40})_2\text{Se}_3$ ; 10 –  $(\text{Ga}_{0,55}\text{In}_{0,45})_2\text{Se}_3$ ; 11 –  $(\text{Ga}_{0,50}\text{In}_{0,50})_2\text{Se}_3$ ; 12 –  $(\text{Ga}_{0,45}\text{In}_{0,55})_2\text{Se}_3$ ;  
13 –  $(\text{Ga}_{0,40}\text{In}_{0,60})_2\text{Se}_3$ ; 14 –  $(\text{Ga}_{0,35}\text{In}_{0,65})_2\text{Se}_3$ ; 15 –  $(\text{Ga}_{0,30}\text{In}_{0,70})_2\text{Se}_3$ ; 16 –  $(\text{Ga}_{0,25}\text{In}_{0,75})_2\text{Se}_3$ ; 17 –  $(\text{Ga}_{0,20}\text{In}_{0,80})_2\text{Se}_3$ ;  
18 –  $(\text{Ga}_{0,15}\text{In}_{0,85})_2\text{Se}_3$ ; 19 –  $(\text{Ga}_{0,10}\text{In}_{0,90})_2\text{Se}_3$ ; 20 –  $\text{In}_2\text{Se}_3$



**Рис. 4.** Експериментальний (точки), розрахований (суцільний) та різницевий (нижня шкала) профілі дифрактограми зразка складу  $(Ga_{0.65}In_{0.35})_2Se_3$  з області гомогенності  $\gamma_2$ -фази

Таблиця 2

Результати уточнення кристалічної структури зразка складу  $(\text{Ga}_{0,65}\text{In}_{0,35})_2\text{Se}_3$  з області існування фази  $\gamma_2$ 

Склад сплаву	$(\text{Ga}_{0,65}\text{In}_{0,35})_2\text{Se}_3$
Просторова група	$P 6_1$
$a$ , нм	0,68328(2)
$c$ , нм	1,93335(7)
$V$ (нм <sup>3</sup> )	0,78169(7)
Кількість атомів у комірці	30,0
Розрахована густина (г/см <sup>3</sup> )	5,2214(5)
Коефіцієнт абсорбції (1/см)	615,09
Випромінювання; довжина хвилі (нм)	Cu; 1,54178
Дифрактометр	ДРОН 4-13
Спосіб обрахунку	повнопрофільний
Кількість вільних параметрів	22
$R_1$ , $R_p$	0,0761, 0,1153
Шкальний фактор	0,942(7)
Вісь текстури і параметр	[101], 1,40(6)

Таблиця 3

Параметри атомів у структурі зразка складу  $(\text{Ga}_{0,65}\text{In}_{0,35})_2\text{Se}_3$  з області існування фази  $\gamma_2$ 

Атом	ПСТ	$x/a$	$y/b$	$z/c$	Зайнятість позицій	$V_{\text{ізог.}} \times 10^2$ , нм <sup>2</sup>
M1	6(a)	0,649(2)	0,662(2)	0,1611(2)	0,80(4) Ga + 0,20(4) In	1,0(2)
M2	6(a)	0,3397(10)	0,336(2)	0,00000	0,54(2) In + 0,46(2) Ga	0,8(2)
Se1	6(a)	0,342(2)	0,333(2)	0,2076(2)	1	1,1(2)
Se2	6(a)	0,004(2)	0,3694(13)	0,0333(2)	1	0,8(2)
Se3	6(a)	0,011(2)	0,6990(14)	0,2000(3)	1	0,9(2)

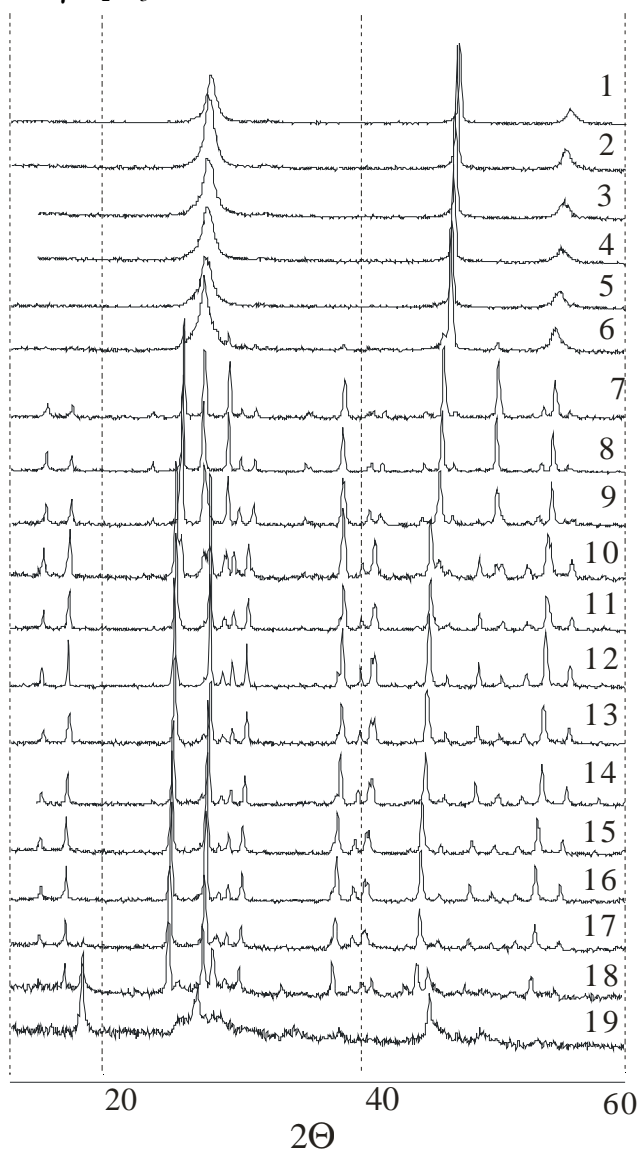
Таблиця 4

Міжатомні відстані та координаційні числа атомів у структурі зразка складу  $(\text{Ga}_{0,65}\text{In}_{0,35})_2\text{Se}_3$  з області існування фази  $\gamma_2$ 

Атоми	Відстань, нм	К. ч.
M1 1 Se1	2,356(15)	4
1 Se3	2,48(2)	
1 Se3	2,486(7)	
1 Se2	2,50(2)	
M2 1 Se1	2,464	4
1 Se2	2,502	
1 Se3	2,513	
1 Se2	2,586	
Se1 1 M1	2,356(15)	2
1 M2	2,464	
Se2 1 M1	2,501(14)	3
1 M2	2,502	
1 M2	2,586	
Se3 1 M1	2,48(2)	3
1 M1	2,486(7)	
1 M2	2,513	

Додатково сплави перерізу відпалено при 1110 К і проведено їх РФА (рис. 5). Порівнюючи рис. 3 і 5, видно, що характер фазових рівноваг суттєво не змінився, лише області гомогенності  $\gamma_1$  і  $\gamma_2$  зазнають деякого, до 5 мол. %, зменшення. Область гомогенності  $\text{Ga}_2\text{Se}_3$  збільшується до 22 %  $\text{In}_2\text{Se}_3$ ,

а зразки складів  $(\text{Ga}_{0,1}\text{In}_{0,9})_2\text{Se}_3$  і  $(\text{Ga}_{0,05}\text{In}_{0,95})_2\text{Se}_3$  стають двофазними і містять, окрім відбиттів  $\gamma_1$ -фази, ще додаткові рефлекси, які належать одній із модифікацій  $\text{In}_2\text{Se}_3$ . Для чистого зразка  $\text{In}_2\text{Se}_3$  отримано  $\alpha$ -модифікацію, з домішками  $\gamma\text{-In}_2\text{Se}_3$ .



**Рис. 5.** Результати РФА зразків системи  $\text{Ga}_2\text{Se}_3\text{-In}_2\text{Se}_3$ , відпалених при 1110 К: 1 –  $(\text{Ga}_{0,95}\text{In}_{0,05})_2\text{Se}_3$ ; 2 –  $(\text{Ga}_{0,90}\text{In}_{0,10})_2\text{Se}_3$ ; 3 –  $(\text{Ga}_{0,85}\text{In}_{0,15})_2\text{Se}_3$ ; 4 –  $(\text{Ga}_{0,80}\text{In}_{0,20})_2\text{Se}_3$ ; 5 –  $(\text{Ga}_{0,75}\text{In}_{0,25})_2\text{Se}_3$ ; 6 –  $(\text{Ga}_{0,70}\text{In}_{0,30})_2\text{Se}_3$ ; 7 –  $(\text{Ga}_{0,65}\text{In}_{0,35})_2\text{Se}_3$ ; 8 –  $(\text{Ga}_{0,60}\text{In}_{0,40})_2\text{Se}_3$ ; 9 –  $(\text{Ga}_{0,55}\text{In}_{0,45})_2\text{Se}_3$ ; 10 –  $(\text{Ga}_{0,50}\text{In}_{0,50})_2\text{Se}_3$ ; 11 –  $(\text{Ga}_{0,45}\text{In}_{0,55})_2\text{Se}_3$ ; 12 –  $(\text{Ga}_{0,40}\text{In}_{0,60})_2\text{Se}_3$ ; 13 –  $(\text{Ga}_{0,35}\text{In}_{0,65})_2\text{Se}_3$ ; 14 –  $(\text{Ga}_{0,30}\text{In}_{0,70})_2\text{Se}_3$ ; 15 –  $(\text{Ga}_{0,25}\text{In}_{0,75})_2\text{Se}_3$ ; 16 –  $(\text{Ga}_{0,20}\text{In}_{0,80})_2\text{Se}_3$ ; 17 –  $(\text{Ga}_{0,15}\text{In}_{0,85})_2\text{Se}_3$ ; 18 –  $(\text{Ga}_{0,05}\text{In}_{0,95})_2\text{Se}_3$ ; 19 –  $\text{In}_2\text{Se}_3$

За даними ДТА та літературними даними побудовано діаграму фазових рівноваг системи  $\text{Ga}_2\text{Se}_3\text{-In}_2\text{Se}_3$  (рис. 6). При температурах 1150 К та 1130 К відбуваються евтектичні процеси  $\text{L} \leftrightarrow \alpha + \gamma_1$  та  $\text{L} \leftrightarrow \varepsilon + \gamma_1$  відповідно, де  $\alpha$  – тверді розчини на основі  $\text{Ga}_2\text{Se}_3$  зі структурою сфалериту,  $\gamma_1$  – фаза, існування якої встановлено за даними РФА, ізоструктурна до  $\gamma\text{-In}_2\text{Se}_3$ , та  $\varepsilon$ -тверді розчини на основі  $\varepsilon$ -модифікації  $\text{In}_2\text{Se}_3$ . При температурі 1120 К у системі проходить твердофазне утворення  $\gamma_2$ -фази за рівнянням  $\alpha + \gamma_1 \leftrightarrow \gamma_2$ . Область гомогенності цієї фази зі зниженням температури збільшується і при температурі відпау сягає до 11 мол. %.  $\alpha$ -тверді розчини мають протяжність до 50 мол. %  $\text{In}_2\text{Se}_3$  при температурі 1150 К, зі зниженням температури вони зменшуються і при температурі відпау становлять 17 мол. %  $\text{In}_2\text{Se}_3$ . Фаза  $\gamma_1$  має велику область існування, від 60 до 88 мол. %  $\text{In}_2\text{Se}_3$  при температурі 1110 К, і збільшується до 97 мол. %  $\text{In}_2\text{Se}_3$  при температурі 820 К. На нашу думку,  $\gamma_1$ -фаза – це стабілізована присутністю катіонів  $\text{Ga}^{3+}$   $\gamma$ -модифікація  $\text{In}_2\text{Se}_3$ . При складі  $(\text{Ga}_{0,2}\text{In}_{0,8})_2\text{Se}_3$

на ліквідусі системи існує максимум при температурі 1165 К, який пояснюється конгруентним характером плавлення  $\gamma_1$ -фази. Наявність двофазної області  $\beta + \gamma_1$  зумовлене зниженням температури поліморфного перетворення  $\gamma\text{-In}_2\text{Se}_3 \leftrightarrow \beta\text{-In}_2\text{Se}_3$  за присутності катіонів  $\text{Ga}^{3+}$ , що для чистого  $\text{In}_2\text{Se}_3$  відбувається при 923 К. При 1023 К проходить поліморфне перетворення  $\varepsilon\text{-In}_2\text{Se}_3 \leftrightarrow \gamma\text{-In}_2\text{Se}_3$ , що добре узгоджується з літературними даними [6]. Розчинність на основі  $\varepsilon\text{-In}_2\text{Se}_3$  є незначною, до 5 мол. %, при температурі евтектичного процесу 1130 К.

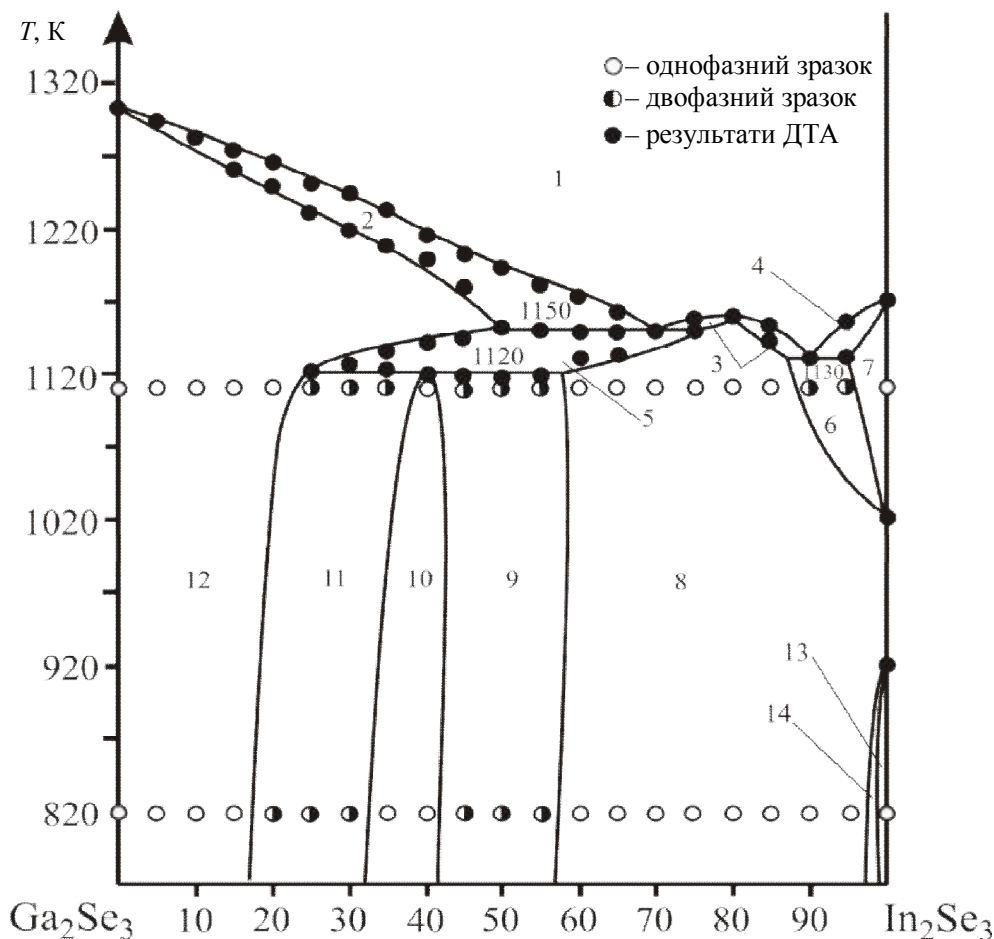


Рис. 6. Діаграма стану системи  $\text{Ga}_2\text{Se}_3\text{-In}_2\text{Se}_3$ : 1 – L; 2 – L +  $\alpha$ ; 3 – L +  $\gamma_1$ ; 4 – L +  $\varepsilon$ ; 5 –  $\alpha$  +  $\gamma_1$ ; 6 –  $\varepsilon$  +  $\gamma_1$ ; 7 –  $\varepsilon$ ; 8 –  $\gamma_1$ ; 9 –  $\gamma_1$  +  $\gamma_2$ ; 10 –  $\gamma_2$ ; 11 –  $\alpha$  +  $\gamma_2$ ; 12 –  $\alpha$ ; 13 –  $\beta$ ; 14 –  $\gamma_1$  +  $\beta$

**Висновки.** Характер взаємодії компонентів у системі  $\text{Ga}_2\text{Se}_3\text{-In}_2\text{Se}_3$  виявився досить складним, що зумовлено утворенням двох проміжних фаз  $\gamma_1$  та  $\gamma_2$  із широкими областями гомогенності, а також твердих розчинів на основі вихідних компонентів. Утворення проміжних фаз характерне для такого типу систем, наприклад  $\text{Al}_2\text{Se}_3\text{-In}_2\text{Se}_3$  ( $\text{AlInSe}_3$ ) [18],  $\text{Al}_2\text{S}_3\text{-In}_2\text{S}_3$  ( $\text{AlInS}_3$ ) [19],  $\text{Ga}_2\text{S}_3\text{-In}_2\text{S}_3$  ( $\text{GaInS}_3$ ) [20], які, як правило, кристалізуються в гексагональній сингонії, пр. гр.  $P6_1$  або  $P6_5$ . Для фаз, що утворюються в системі  $\text{Ga}_2\text{S}_3\text{-In}_2\text{S}_3$ , характерна більша різноманітність структур, що, очевидно, пояснюється різним впорядкуванням атомів Me в цих структурах.

#### Література

1. Hahn H. Ueber die Kristallstrukturen von  $\text{Ga}_2\text{S}_3$ ,  $\text{Ga}_2\text{Se}_3$  und  $\text{Ga}_2\text{Te}_3$  / H. Hahn, W. Klingler // Z. Anorg. Allg. Chem. – 1949. – Vol. 259. – P. 135.
2. Luebbers D. The crystal structure of beta- $\text{Ga}_2\text{Se}_3$  / D. Luebbers, V. Leute // J. Solid State Chem. – 1982. – Vol. 43. – P. 339.
3. Ghemard G. Structure de la phase ordonnee du sesquiseleniure de gallium,  $\text{Ga}_2\text{Se}_3$  / G. Ghemard, S. Jaulmes, J. Etienne, J. Flahaut // Acta Cryst. C. – 1983. – Vol. 39. – P. 968.
4. Полупроводниковые халькогениды и сплавы на их основе / Н. Х. Абрикосов, В. Ф. Банкаина, Л. В. Поречкая и др. – М. : Наука, 1975. – 219 с.



5. Miyazawa H. Phase transition of  $\text{In}_2\text{Se}_3$  / H. Miyazawa, S. Sugaike // J. Phys. Soc. Japan. – 1957. – Vol. 12. – P. 312.
6. Медведева З. С. Выращивание монокристалов селенида индия из газовой фазы / З. С. Медведева, Т. Н. Гулиев // Изв. АН СССР. Неорганические материалы. – 1965. – Т. 1, № 6. – С. 848.
7. De Blasi C. Electron diffraction study of  $\text{In}_2\text{Se}_3$  melt grown crystals / C. De Blasi, D. Manno, G. Micocci, A. Tepore // J. Crystal Growth. – 1989. – Vol. 96. – P. 947.
8. Osamura K. Crystal structures of  $\alpha$ - and  $\beta$ -Indium Selenide,  $\text{In}_2\text{Se}_3$  / K. Osamura, J. Murakami, J. Tomile // Japan J. Phys. Soc. – 1966. – Vol. 21, № 9. – P. 1848.
9. Popovic S. Revised and new crystal data for indium selenides / S. Popovic, A. Tonejc, B. Grzeta-Plencovic, V. Celustka, R. Trojko // J. Appl. Cryst. – 1979. – Vol. 12. – P. 416.
10. Hahn H. Zur kristallstruktur des  $\text{In}_2\text{Se}_3$  / H. Hahn, G. Frank // Naturwiss. – 1957. – Vol. 44. – P. 533.
11. Pfitzner A. Redetermination of the crystal structure of  $\gamma$ - $\text{In}_2\text{Se}_3$  by twin crystal X-Ray method / A. Pfitzner, H. D. Lutz // J. Solid State Chem. – 1996. – Vol. 124. – P. 305.
12. Никольская Г. Ф. К вопросу о проводимости триселенида индия в твёрдом и жидком состояниях / Г. Ф. Никольская, Т. Н. Гулиев, И. В. Евфимовский, Г. Н. Кагирова // Изв. АН СССР. Неорганические материалы. – 1965. – Т. 1, № 2. – С. 171.
13. Гриндберг Я. Х. р-Т-х – диаграмма состояния и термодинамические свойства  $\text{In}_2\text{Se}_3$  / Я. Х. Гриндберг, В. А. Борякова, В. Ф. Шевельков, З. С. Медведева // Изв. АН СССР. Неорганические материалы. – 1972. – Т. 8, № 12. – С. 2099.
14. Popovic S. et al. X-Ray Diffraction Study and semiconducting properties of the system  $\text{Ga}_2\text{Se}_3$ - $\text{In}_2\text{Se}_3$  / S. Popovic et al. // Phys. Stat. Sol. (a). – 1977. – Vol. 41. – P. 255.
15. Tonejc A. Phases, lattice parameters and thermal expansion of  $(\text{Ga}_x\text{In}_{1-x})_2\text{Se}_3$ ,  $1 \geq x \geq 0$ , between room temperature and melting point / A. Tonejc // J. Appl. Cryst. – 1980. – Vol. 13. – P. 24.
16. Popovic S. The space group of  $\gamma$ - $\text{In}_2\text{Se}_3$  and  $\gamma_1$ - $(\text{Ga}_x\text{In}_{1-x})_2\text{Se}_3$ : erratum / S. Popovic // J. Appl. Cryst. – 1980. – Vol. 13. – P. 611.
17. Ye J. X-ray crystallographic study of the optically active semiconductor  $(\text{Ga}_x\text{In}_{1-x})_2\text{Se}_3$  / J. Ye, T. Hanada, Y. Nakamura, O. Nittono // Phys. Rev. B. – 2000. – Vol. 62. – P. 16549.
18. B. Grzeta-Plenkovic. An X-ray diffraction study of the system  $\text{Al}_2\text{Se}_3$  –  $\text{In}_2\text{Se}_3$  in the In-rich region / B. Grzeta-Plenkovic, S. Popovic, D. Desnica, U. Desnica // J. Appl. Cryst. – 1980. – Vol. 13. – P. 454.
19. Schulte-Kellinghaus M. Structure of aluminium indium trisulphide / M. Schulte-Kellinghaus, V. Kraemer // Acta Cryst. B. – 1979. – Vol. 35. – P. 3016.
20. Guseinov G. G. Crystal structure of  $\text{GaInS}_3$  and  $\text{GaInSe}_3$  / G. G. Guseinov, I. R. Amiraslanov, A. S. Kuliev, Kh. S. Mamedov // Izv. Akad. Nauk SSSR, Neorgan. Mat. – 1987. – Vol. 23. – P. 854.

Статтю подано до редколегії  
10.03.2010 р.