

Олена Климович  
Ольга Змій  
Іван Олексеюк

### Фазові рівноваги та склоутворення в системі $\text{Cu}_2\text{Se}-\text{SnSe}_2-\text{As}_2\text{Se}_3$

Методами рентгенофазового й рентгеноструктурного, диференційного термічного аналізів та виміром мікротвердості досліджено фазові рівноваги у квазіпотрійній системі  $\text{Cu}_2\text{Se}-\text{SnSe}_2-\text{As}_2\text{Se}_3$ . Побудовано ізотермічний переріз досліджуваної системи при 510 К, встановлено область склоутворення та вивчено властивості стекл.

**Ключові слова:** квазіпотрійна система, халькогенідні напівпровідники, фазові рівноваги, склоутворення.

**Постановка наукової проблеми та її значення.** Серед найрізноманітніших напівпровідникових матеріалів важливе місце для оптоелектроніки та нелінійної оптики займають складні халькогеніди елементів Ib, IVa та Va груп Періодичної системи [1; 16]. Кристалічний диселенід олова є цікавим і одночасно, складним об'єктом для дослідження [5]. Значний інтерес складають халькогенідні стекла на основі  $\text{As}_2\text{Se}_3$ , які технологічно просто отримати, стійкі до агресивного середовища, радіації та мають широкі можливості зміни властивостей у межах області склоутворення [6; 7].

Тому синтез, дослідження взаємодії компонентів  $\text{Cu}_2\text{Se}$ ,  $\text{SnSe}_2$ ,  $\text{As}_2\text{Se}_3$  та встановлення області склоутворення – важливий крок у пошуку матеріалів для сучасної техніки.

**Аналіз досліджень цієї проблеми.** Бінарні сполуки  $\text{Cu}_2\text{Se}$ ,  $\text{SnSe}_2$  й  $\text{As}_2\text{Se}_3$  плавляться конгруентно при 1421 К [1], 948 К [8] та 643 К [9] відповідно і можуть виступати компонентами в досліджуваній квазіпотрійній системі.

Дослідженню фазових рівноваг у системі  $\text{Cu}_2\text{Se}-\text{SnSe}_2$  присвячено роботи [4; 12; 13; 17; 24], результати яких добре узгоджуються. У системі встановлено існування сполуки  $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3$ , яка плавиться конгруентно при 963 К [24], 968 К [12; 13] і володіє поліморфними перетвореннями при 853 та 818 К [12].

Діаграма стану квазіподвійної системи  $\text{SnSe}_2-\text{As}_2\text{Se}_3$  вивчалась у роботі [28]. Система евтектичного типу з координатами евтектичної точки 19 мол. %  $\text{SnSe}_2$  і 640 К.

Відомості про кристалохімічні характеристики бінарних і тернарних сполук наведено в таблиці 1.

Систему  $\text{Cu}_2\text{Se}-\text{As}_2\text{Se}_3$  досліджували багато авторів [10; 11; 18; 20]. Результати досліджень відрізняються між собою. Згідно з [10; 11] у системі існує дві проміжні фази:  $\delta$ -фаза на основі сполуки  $\text{Cu}_3\text{AsSe}_3$ , що утворюється за перитектичною реакцією  $L + \beta\text{-Cu}_2\text{Se} \rightarrow \text{Cu}_3\text{AsSe}_3$  при 773 К, та сполука  $\text{CuAsSe}_2$ , що також має інконгруентний характер плавлення й існує в інтервалі температур 648–723 К. Згідно з [18] у системі утворюється три сполуки:  $\text{CuAsSe}_2$ ,  $\text{Cu}_4\text{As}_2\text{Se}_5$ ,  $\text{Cu}_3\text{AsSe}_3$ . Сполука  $\text{CuAsSe}_2$  плавиться інконгруентно при 683 К,  $\text{Cu}_4\text{As}_2\text{Se}_5$  також утворюється за перитектичною реакцією при 746 К, сполука  $\text{Cu}_3\text{AsSe}_3$  існує в інтервалі температур 696–796 К і також плавиться інконгруентно. Автори роботи [20] стверджують, що в цій системі існує лише одна сполука –  $\text{CuAsSe}_2$ , яка плавиться інконгруентно при 725 К.

Склоподібні сплави перерізу  $\text{SnSe}_2-\text{As}_2\text{Se}_3$  можуть бути отримані в інтервалі 0–25 мол. %  $\text{SnSe}_2$  [7]. До складу склоподібних сплавів системи  $\text{Cu}-\text{As}-\text{Se}$  може бути введено 20–25 ат. %  $\text{Cu}$  (25 ат. %  $\text{Cu}$  відповідає складу  $\text{CuAsSe}_2$ ) [7]. Згідно з [15] у системі  $\text{Cu}_2\text{Se}-\text{As}_2\text{Se}_3$  область склоутворення становить 0–40 мол. %  $\text{Cu}_2\text{Se}$ . Зважаючи на це, очікуємо існування області склоутворення у квазіпотрійній системі  $\text{Cu}_2\text{Se}-\text{SnSe}_2-\text{As}_2\text{Se}_3$ .

**Матеріали й методи.** Для дослідження фазових рівноваг у квазіпотрійній системі  $\text{Cu}_2\text{Se}-\text{SnSe}_2-\text{As}_2\text{Se}_3$  синтезовано 50 зразків на перерізах  $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3-\text{As}_2\text{Se}_3$ ,  $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3-\text{CuAsSe}_2$ ,  $A(24\% \text{ SnSe}_2 \text{ } 76\% \text{ Cu}_2\text{Se})-\text{As}_2\text{Se}_3$  та окремі зразки з області концентраційного трикутника; для встановлення області склоутворення синтезовано 60 сплавів. Сплави отримували прямим одно-температурним методом синтезу із простих речовин високого ступеня чистоти ( $\text{Cu} - 99,999$  мас. %,  $\text{Sn} - 99,99$  мас. %,  $\text{Se} - 99,997$  мас. %,  $\text{As} - 99,9999$  мас. %) у вакуумованих кварцових контейнерах. Максимальна температура синтезу становила 1170 К. Для отримання кристалічних сплавів гомогенізуючий відпал при 510 К проводили протягом 600 год, після чого зразки гартували у воду

кімнатної температури. Зразки для визначення меж склоутворення після витримки при максимальній температурі протягом 10 год із вібрацією загартовували у воду зі швидкістю 100 К/с.

Усі зразки досліджували методом рентгенофазового аналізу (ДРОН-4-13,  $\text{Cu}_{\text{K}\alpha}$ -випромінювання). Для дослідження склоподібних зразків використовували диференційний термічний аналіз («Термодент Н307/1» із двокоординатним самописцем ПДА-1) та вимірювання мікротвердості (мікротвердометр Leica VMHT AUTO).

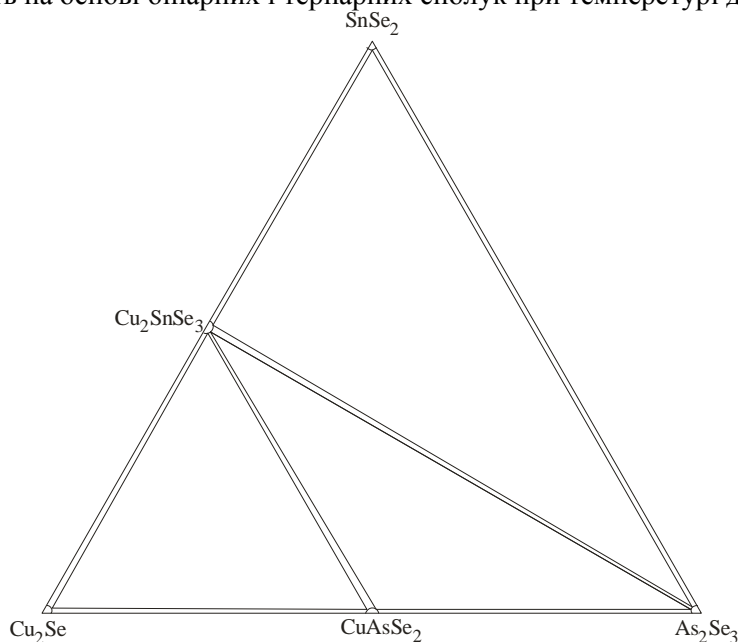
Таблиця 1

Кристалохімічні характеристики сполук системи  $\text{Cu}_2\text{Se}-\text{SnSe}_2-\text{As}_2\text{Se}_3$

Сполука	Пр. група	Періоди елементарної комірки			Джерела
		<i>a</i> , нм	<i>b</i> , нм	<i>c</i> , нм	
$\alpha\text{-Cu}_2\text{Se}$	$Fm\bar{3}m$	0,5764	–	–	[26]
$\alpha\text{-Cu}_2\text{Se}$	<i>тегр</i>	0,6808	–	0,6103	[2; 3]
$\alpha\text{-Cu}_2\text{Se}$	<i>ромб.</i>	0,4118	1,4064	2,0381	[14]
$\alpha\text{-Cu}_2\text{Se}$	<i>монокл.</i>	1,4087	2,0481 $\beta = 90^\circ 23'$	0,4145	[31]
$\alpha\text{-Cu}_2\text{Se}$	$Fm\bar{3}m$	0,5694	–	–	[37]
$\alpha\text{-Cu}_2\text{Se}$	$C2/c$	0,71379	1,23823 $\beta = 94,308^\circ$	2,73904	[21]
$\beta\text{-Cu}_2\text{Se}$	$Fm\bar{3}m$	0,5787	–	–	[37]
$\beta\text{-Cu}_2\text{Se}$	<i>Cm</i>	0,7115	1,234 $\beta = 108^\circ$	0,119	[29]
$\beta\text{-Cu}_2\text{Se}$	$Fm\bar{3}m$	0,5859	–	–	[21]
$\beta\text{-Cu}_{2-x}\text{Se}$	$Fm\bar{3}m$	0,5765	–	–	[14; 31]
$\text{SnSe}_2$	$P\bar{3}m1$	0,3811	–	0,6137	[19]
$\text{Cu}_2\text{SnSe}_3$	$F\bar{4}3m$	0,5696	–	–	[24]
$\text{Cu}_2\text{SnSe}_3$	$I\bar{4}2d$	0,568	–	1,137	[36]
$\text{Cu}_2\text{SnSe}_3$	<i>ромб.</i>	0,4028	0,5696	1,2084	[32]
$\text{Cu}_2\text{SnSe}_3$	<i>Cc</i>	0,65936	1,21593 $\beta = 108,56^\circ$	0,66084	[23]
$\text{Cu}_2\text{SnSe}_3$	<i>Cc</i>	0,69670	1,20493 $\beta = 109,19^\circ$	0,69453	[22]
$\text{Cu}_2\text{SnSe}_3$	<i>Cc</i>	0,69612	1,2043 $\beta = 94,97^\circ$	2,6481	[30]
$\text{As}_2\text{Se}_3$	$P2_1/n$	1,25035 $\alpha = 90,28^\circ$	0,9890	0,4277	[9]
$\text{As}_2\text{Se}_3$	$C2m$	1,337 $\alpha = 95^\circ$	0,373	0,931	[28]
$\text{As}_2\text{Se}_3$	$P2_1/c$	0,42835	0,99037 $B = 109,14^\circ$	1,27820	[34]
$\text{CuAsSe}_2$	$R3m$	0,405	–	1,972 $\gamma = 120^\circ$	[27]
$\text{CuAsSe}_2$	$F\bar{4}3m$	0,575	–	–	[27]
$\text{CuAsSe}_2$ ( $\text{Cu}_7\text{As}_6\text{Se}_{13}$ )	$R3$	1,4025	–	0,961 $\gamma = 120^\circ$	[35]

**Виклад основного матеріалу й обґрунтування отриманих результатів дослідження.** За результатами дослідження побудовано ізотермічний переріз системи  $\text{Cu}_2\text{Se}-\text{SnSe}_2-\text{As}_2\text{Se}_3$  при 510 К (рис. 1). Підтверджено існування двох тернарних сполук  $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3$  та  $\text{CuAsSe}_2$ . Дифрактограма зразка складу  $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3$  проіндексована в кубічній сингонії, просторова група  $F\bar{4}3m$ ,  $a = 0,55690$  нм; дифрактограма сполуки  $\text{CuAsSe}_2$  індексується як  $\text{Cu}_7\text{As}_6\text{Se}_{13}$  (пр. гр.  $R3$ ,  $a = 1,4014$ ,  $c = 0,9583$  нм).

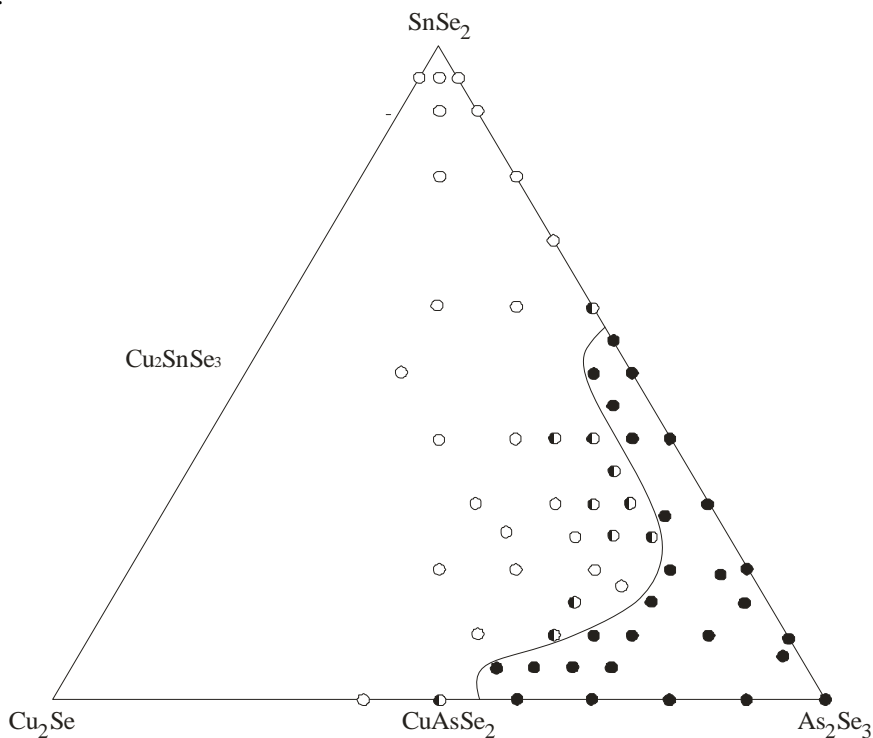
Отримані дані добре корелюють із літературними даними [24; 36]. Тетрарних фаз у системі не виявлено. Розчинність на основі бінарних і тернарних сполук при температурі дослідження незначна.



**Рис. 1.** Ізотермічний переріз квазіпотрійної системи  $\text{Cu}_2\text{Se}-\text{SnSe}_2-\text{As}_2\text{Se}_3$  при 510 К

Установлено, що двофазні рівноваги  $\text{CuAsSe}_2-\text{Cu}_2\text{SnSe}_3$  та  $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3-\text{As}_2\text{Se}_3$  поділяють концентраційний трикутник на три поля трифазних рівноваг:  $\text{Cu}_2\text{Se} + \text{Cu}_2\text{SnSe}_3 + \text{CuAsSe}_2$ ;  $\text{CuAsSe}_2 + \text{Cu}_2\text{SnSe}_3 + \text{As}_2\text{Se}_3$  та  $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3 + \text{SnSe}_2 + \text{As}_2\text{Se}_3$  (рис. 1). Крім вищеназваних двофазних рівноваг, у системі існує ще п'ять:  $\text{Cu}_2\text{Se} + \text{Cu}_2\text{SnSe}_3$ ;  $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3 + \text{SnSe}_2$ ;  $\text{SnSe}_2 + \text{As}_2\text{Se}_3$ ;  $\text{As}_2\text{Se}_3 + \text{CuAsSe}_2$ ;  $\text{CuAsSe}_2 + \text{Cu}_2\text{Se}$ .

За результатами дослідження склоподібних зразків, установлено область склоутворення в цій системі (рис. 2).



**Рис. 2.** Область склоутворення в системі  $\text{Cu}_2\text{Se}-\text{SnSe}_2-\text{As}_2\text{Se}_3$ :

● – скло, ◐ – склокристали, ○ – кристали

Критеріями склоподібного стану сплавів були: відсутність інтерференційних відбиттів на дифрактограмах при наявності «галло»; однорідність полірованої поверхні при перегляді її в металмікроскоп; характерний вигляд диференційних кривих нагрівання й охолодження.

Склоподібними виявилися зразки: у квазіподвійних системах  $\text{SnSe}_2\text{-As}_2\text{Se}_3$  та  $\text{Cu}_2\text{Se-As}_2\text{Se}_3$  до 55 мол. %  $\text{SnSe}_2$  та 45 мол. %  $\text{Cu}_2\text{Se}$  відповідно; на перерізі  $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3\text{-As}_2\text{Se}_3$  при вмісті  $\text{As}_2\text{Se}_3$  більше 65 мол. %.

Величина області склоутворення в цій системі менша порівняно з аналогічною германійвмісною [15], що пов'язано з посиленням металічного складника хімічного зв'язку при зміні диселеніду германію на диселенід олова.

Усі сплави в області склоутворення являли собою чорні блискучі монолітні злитки. Зразки поза областю склоутворення були сірого кольору, з боку  $\text{SnSe}_2$  – шаруваті.

Для отриманих стекол визначено: мікротвердість (Н), температури розм'якшення скла ( $T_g$ ), кристалізації ( $T_c$ ), плавлення закристалізованого сплаву ( $T_m$ ) і на їх основі розраховано приведені температури склування ( $T_{gr} = T_g/T_m$ ) і константи Грубі ( $K_G = T_c - T_g/T_m - T_c$ ) (табл. 2).

Таблиця 2

Фізико-хімічні характеристики склоподібних зразків

№ з/п	Склад зразків, %			$T_g, K$		$T_c, K$	$T_m, K$	$T_{gr}$	$K_G$	Н, ГПа
	$\text{As}_2\text{Se}_3$	$\text{Cu}_2\text{Se}$	$\text{SnSe}_2$	експ.	літ.					
1	50	0	50	504	500	608	776	0,64433	0,64286	1,65
2	60	0	40	491	–	605	770	0,63766	0,69091	1,58
3	70	0	30	480	–	604	738	0,65041	0,92537	1,56
4	80	0	20	471	–	609	705	0,66808	1,43750	1,52
5	90	0	10	464	–	603	681	0,68135	1,78205	1,47
6	100	0	0	455	460	602	648	0,70216	3,19560	1,44
7	66	6	28	498	–	607	715	0,69650	1,00925	1,59
8	70	10	20	486	–	602	718	0,67688	1,02655	1,58
9	77	4	19	480	–	603	707	0,67893	1,18269	1,55
10	83	3	14	478	–	609	702	0,68091	1,40860	1,56
11	70	30	0	459	–	608	684	0,67105	1,96052	1,66
12	91	2	7	460	–	603	682	0,67449	1,81016	–

Величини приведеної температури склування лежать у межах 0,64433–0,70216, що вказує на високу здатність сплавів до склоутворення. Значення  $T_{gr}$  і  $K_G$  із збільшенням вмісту  $\text{SnSe}_2$  зменшуються, що свідчить про зростання схильності до кристалізації.

**Висновки.** За результатами рентгенофазового, рентгеноструктурного й мікроструктурного аналізів побудовано ізотермічний переріз системи  $\text{Cu}_2\text{Se-SnSe}_2\text{-As}_2\text{Se}_3$  при температурі 510 К. У системі підтверджено існування двох тернарних сполук –  $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3$  та  $\text{CuAsSe}_2$ . Існування тетрарних сполук не встановлено.

Методами рентгенофазового, диференційного термічного й мікроструктурного аналізів визначено область склоутворення в системі  $\text{Cu}_2\text{Se-SnSe}_2\text{-As}_2\text{Se}_3$  при гартуванні у воду кімнатної температури від 1170 К. Схильність сплавів до склоутворення зменшується при збільшенні вмісту  $\text{Cu}_2\text{Se}$  та  $\text{SnSe}_2$ .

Джерела та література

1. Абрикосов Н. Х. Полупроводниковые халькогениды и сплавы на их основе / Н. Х. Абрикосов, В. Ф. Банкаина, Л. В. Порецкая. – М. : Наука, 1975. – 219 с.
2. Асадов Ю. Г. Получение монокристаллов  $\alpha$ -модификации  $\text{Cu}_2\text{Se}$  / Ю. Г. Асадов, Г. Б. Гасымов, Г. А. Джабраилова // Журн. неорг. химии. – 1972. – Т. 8, № 12. – С. 2208.
3. Асадов Ю. Г. Структурные превращения в  $\text{Cu}_2\text{Se}$  / Ю. Г. Асадов, Г. А. Джабраилова, В. И. Насиров // Журн. неорг. химии. – 1972. – Т. 8. – № 6. – С. 1144–1146.
4. Бергер Л. И. Диаграммы состояния систем  $\text{Cu}_2\text{Se-SnSe}_2$ ,  $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3\text{-SnSe}$  и  $\text{Cu}_2\text{Se-SnSe}$  / Л. И. Бергер, Е. Г. Котина // Изв. АН СССР. Неорг. материалы. – 1973. – Т. 9, № 3. – С. 368–370.
5. Блецкан Д. И. Кристаллические и стеклообразные халькогениды Si, Ge, Sn и сплавы на их основе : монография / Д. И. Блецкан. – Ужгород : Закарпаття, 2004. – 292 с.

6. Борисова З. У. Химия стеклообразных полупроводников / З. У. Борисова. – Л. : Изд-во Ленинград. ун-та, 1972. – 247 с.
7. Виноградова Г. З. Стеклообразование и фазовые равновесия в халькогенидных системах. Двойные и тройные системы / Г. З. Виноградова. – М. : Наука, 1984. – 176 с.
8. Гаськов А. М. Изучение диаграммы состояния системы олово – селен / А. М. Гаськов, В. П. Зломанов, Ю. А. Сапожников, А. В. Новоселова // Вестн. МГУ. Сер. : Химия. – 1968. – Т. 10, № 4. – С. 48–51.
9. Дембовский С. А. Свойства кристаллов  $As_2Se_3$  / С. А. Дембовский, А. А. Вайполин // Физика твёрдого тела. – 1964. – Т. 6, № 6. – С. 1768–1772.
10. Дембовский С. А. Фазовые равновесия и стеклообразование в системах  $As_2Se_3-Cu_2Se$  и  $As_2Se_3-SnSe$  ( $PbSe$ ) / С. А. Дембовский, В. В. Кириленко, А. С. Хворостенко // Неорган. материалы. – 1971. – Т. 7, № 10. – С. 1858–1861.
11. Диаграмма состояния системы  $As_2Se_3-Cu_2Se$  / А. С. Хворостенко, В. В. Кириленко, Б. И. Попов [и др.] // Неорган. материалы. – 1972. – Т. 8, № 10. – С. 73–79.
12. Зотова Т. В. Исследование фазового равновесия в системах  $Cu-Ge(Sn)-Se$  по разрезах  $Cu_2Se-Ge(Sn)Se_2$  / Т. В. Зотова, Ю. А. Карагодин // Сб. науч. тр. по проблемам микроэлектроники. – Вып. XXI. – М. : МИЭТ, 1975. – С. 57–61.
13. Исследование разрезов системы  $Cu-Sn-Se$  / Л. И. Бергер, Е. Г. Котина, Ю. В. Обозненко [и др.] // Изв. АН СССР. Неорг. материалы. – 1973. – Т. 9, № 2. – С. 225–230.
14. Исследование фазовых соотношений в системе  $Cu-Se$  вблизи соединения  $Cu_2Se$  / А. Д. Бигвава, А. П. Жирнова, Р. Р. Швангирадзе [и др.] // Изв. АН СССР. Неорг. материалы. – 1980. – Т. 16, № 7. – С. 1292–1295.
15. Климович О. С. Склоутворення в системі  $Cu_2Se-GeSe_2-As_2Se_3$  / О. С. Климович, О. Ф. Змії, І. Д. Олексеюк // Наук. вісн. ВДУ. Хімічні науки. – 2007. – № 15. – С. 14–18.
16. Олексеюк І. Д. Халькогенідні системи / І. Д. Олексеюк. – Луцьк : Волин. нац. ун-ту ім. Лесі Українки, 2011. – 218 с.
17. Парасюк О. В. Система  $Cu_2Se-CdSe-SnSe_2$  / О. В. Парасюк, Л. В. Піскач, І. Д. Олексеюк // Журн. неорган. химии. – 1999. – Т. 44, № 8. – С. 1363–1367.
18. Blachnik R. Compounds in the System  $Cu_2Se-As_2Se_3$  / R. Blachnik, G. Kurz // J. Solid State Chem. – 1984. – Vol. 55. – P. 218–224.
19. Busch G. Struktur, Elektrische und thermoelektrische Eigenschaften von  $SnSe_2$  / G. Busch, C. Froehlich, F. Hulliger // Helvetica Phys. Acta. – 1961. – Vol. 34. – P. 359–368.
20. Cohen K. Description of the  $Cu-As-Se$  ternary system / K. Cohen, J. Rivet, J. Dugue // J. Alloys and Compounds. – 1995. – Vol. 224. – P. 316–329.
21. Crystal growth and structure of the semiconductor  $Cu_2SnSe_3$  / G. Marcano, L. M. de Chalbaud, C. Rinón, G. Sánchez Pérez // Materials Letters. – 2002. – № 53. – P. 151–154.
22. Crystal structure of  $Cu_2Se$  / L. Gulay, M. Daszkiewicz, O. Strok, A. Pietraszko // Chem. Met. Alloys. – 2011. – Vol. 4. – P. 200–205.
23. Crystal structure refinement of the semiconducting compound  $Cu_2SnSe_3$  from X-Ray powder diffraction data / G. E. Delgado, A. J. Mora et al. // Mater. Res. Bull. – 2003. – № 38. – P. 1949–1955.
24. Diagrammes de phases des systèmes  $SnSe-Cu_2Se$  et  $SnSe_2-Cu_2Se$ . Phénomène ordre-désordre et conductivité thermique du composé  $Cu_2SnSe_3$  / J. Rivet, P. Laruelle, J. Flahaut [et al.] // Bull. Soc. Chim. France. – 1970. – № 5. – P. 1667–1670.
25. Fernández B. J. Synthesis and characterization of some ternary compounds of the  $Cu_2-IV-VI_3$  family / B. J. Fernández, J. A. Henao, J. M. Delgado // Cryst. Res. Technol. – 1996. – Vol. 36. – P. 65–68.
26. Heyding R. D. The copper/selenium system / R. D. Heyding // Can. J. Chem. – 1966. – Vol. 44. – P. 1233–1236.
27. Imamov R. M. An electron diffraction of the semiconductor  $CuAsSe_2$  / R. M. Imamov, I. I. Petrov // Soviet Physics-Crystallography, Translated from Kristallografiya. – 1968. – Vol. 13, № 3. – P. 335–338.
28. Interaction of the  $Ag_2Se-SnSe_2-As_2Se_3$  system / O. F. Zmiy, L. D. Gulay, T. A. Ostapyuk, O. S. Klymovych // Chem. Met. Alloys. – 2008. – № 1. – P. 115–119.
29. Kirkinskii V. A. A new polymorphic modification of arsenic selenide obtained at high pressures / V. A. Kirkinskii, G. V. Yakushev // Doklady chemistry, Translated from doklady akademii nauk SSSR. – 1968. – Vol. 182, № 5. – P. 896–898.
30. Milat O. Superstructural ordering in low-temperature phase of superionic  $Cu_2Se$  / O. Milat, Z. Vucic, B. Ruscic // Solid State Ionics. – 1987. – № 23. – P. 37–47.
31. Monoclinic  $Cu_2Se_3Sn$  / L. D. Gulay, M. Daszkiewicz, T. A. Ostapyuk et al. // Acta Cryst. – 2010. – Vol. 66. – P. 158–160.
32. Murray R. M. The copper – selenium system at temperatures to 850 K and pressure to 50 kbar / R. M. Murray, R. D. Heyding // Can. J. Chem. – 1975. – Vol. 53, № 6. – P. 878–887.

33. Rivet J. Contribution a l'étude de quelques combinaisons ternaires sulfurees, seleni ées ou tellurees du cuivre avec les elements du groupe IV / J. Rivet // Ann. Chim. – 1965. – Vol. 10, № 5–6. – P. 243–270.
34. Sharma B. B. Stability of the Tetrahedral Phase in the  $A^I_2B^{IV}C^{VI}_3$  Group of Compounds / B. B. Sharma, R. Ayyar, H. Singh // Phys. Stat. Sol. – 1977. – № 40. – P. 691–696.
35. Stergiou A. C. The Crystal Structure of Arsenic Selenide,  $As_2Se_3$  / A. C. Stergiou, P. Rentzeperis // Z. Kristallographie. – 1985. – №. 173. – S. 185–191.
36. Takéuchi Y. The application of the partial Patterson method and the thirteenfold hexagonal superstructure of  $Cu_7As_6Se_{13}$  / Y. Takeuchi, H. Horiuchi // Z. Kristallographie. – 1972. – № 135. – S. 93.
37. Ternäre Chalkogenide mit Silicium, Germanium und Zinn / H. Hahn, W. Klingen, P. Ness und H. Schulze // Naturwis. – 1966. – № 53. – S.18.
38. Yamamoto K. X-Ray Study of the Average Structures of the  $Cu_2Se$  and  $Cu_{1.8}S$  in the Room Temperature and the High Temperature Phases / K. Yamamoto, S. Kashida // J. Solid State Chem. – 1991. – № 93. – P. 202–211.

**Климович Елена, Змий Ольга, Алексеюк Иван. Фазовые равновесия и стеклообразование в системе  $Cu_2Se-SnSe_2-As_2Se_3$ .** Методами рентгенофазового и рентгеноструктурного, дифференциального термического анализ и измерением микротвердости исследованы фазовые равновесия в квазитройной системе  $Cu_2Se-SnSe_2-As_2Se_3$ . Построено изотермическое сечение исследованной системы при 510 К, определена область стеклообразования, изучены свойства стекол.

**Ключевые слова:** квазитройная система, халькогенидные полупроводники, фазовые равновесия, стеклообразование.

**Klymovych Olena, Zmiy Olga, Olekseyuk Ivan. The Phase Equilibria and the Glass Formation in the  $Cu_2Se-SnSe_2-As_2Se_3$  System.** Interaction of the components in the  $Cu_2Se-GeSe_2-As_2Se_3$  system have been investigated using X-ray phase, differential thermal and mikrostructure analysis. Isothermal section of the investigated system have been constructed at 510 K, the glass formation region was determined, properties of glasses are studied.

**Key words:** Quasi-Ternary System, Chalcogenide Semiconductors, Phase Equilibria, Glass Formation.

Східноєвропейський національний університет  
імені Лесі Українки

Стаття надійшла до редколегії  
01.06.2013 р.