

УДК 544.344.3:546.23(546.56+546.814+546.19)

**О. С. Климович<sup>1</sup>, І. А. Івашенко<sup>2\*</sup>, І. Д. Олексюк<sup>2</sup>, О. Ф. Змій<sup>2</sup>**<sup>1</sup>Волинський науково-дослідний експертно-криміналістичний центр МВС України, вул. Винниченка, 43, 43000, м. Луцьк, Україна,<sup>2</sup>Східноєвропейський національний університет імені Лесі Українки, кафедра хімії та технологій, просп. Волі, 13, 43025, м. Луцьк, Україна,

\*e-mail: inna.ivashchenko05@gmail.com

**ФАЗОВІ РІВНОВАГИ У КВАЗІПОТРІЙНІЙ СИСТЕМІ** **$\text{Cu}_2\text{Se} - \text{SnSe}_2 - \text{As}_2\text{Se}_3$** 

Методами прямого синтезу, рентгенофазового, диференційного термічного аналізів досліджено фазові рівноваги в квазіпотрійній системі  $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{SnSe}_2 - \text{As}_2\text{Se}_3$ . Побудовано ізотермічний переріз системи при 510 К, підтверджено існування тернарних сполук  $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3$  та  $\text{CuAsSe}_2$ , існування тетраарних сполук не встановлено. Побудовано діаграму стану  $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3 - \text{As}_2\text{Se}_3$ , чотири політермічні перерізи  $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3 - \text{CuAsSe}_2$ ,  $\text{SnSe}_2 - \text{CuAsSe}_2$ ,  $\text{A} - \text{As}_2\text{Se}_3$ ,  $\text{A} - \text{CuAsSe}_2$  (A: 26 мол.%  $\text{SnSe}_2 - 74$  мол.%  $\text{Cu}_2\text{Se}$ ), проєкцію поверхні ліквідусу на концентраційний трикутник. Встановлені області первинної кристалізації фаз, характер, температури та координати нон- і моноваріантних рівноваг.

**Ключові слова:** квазіпотрійна система, фазові рівноваги, ізотермічний переріз, проєкція поверхні ліквідусу.

Бінарні сполуки  $\text{Cu}_2\text{Se}$ ,  $\text{SnSe}_2$ ,  $\text{As}_2\text{Se}_3$  плавляться конгруентно при 1421 К [1], 948 К [2], 648 К [3], відповідно, володіють незначними областями гомогенності і можуть бути компонентами квазіпотрійної системи  $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{SnSe}_2 - \text{As}_2\text{Se}_3$ . Фазовим рівновагам у системі  $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{SnSe}_2$  присвячено роботи [4-7]. Встановлено існування однієї сполуки  $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3$ , яка плавиться конгруентно при 963 К [7]. Взаємодії між  $\text{Cu}_2\text{Se}$  і  $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3$  та  $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3$  і  $\text{SnSe}_2$  мають евтектичний характер. Відповідно до [4] координати евтектичних точок – 22 мол. %  $\text{SnSe}_2$  і 938 К, 84 мол. %  $\text{SnSe}_2$  і 853 К. Діаграма стану системи  $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{As}_2\text{Se}_3$  описана в роботах [3, 8-10]. Авторами роботи [3] підтверджено існування однієї тернарної сполуки  $\text{CuAsSe}_2$ , що має інконгруентний характер плавлення при 725 К. Координати перитектичної та евтектичної точок становлять, відповідно, 72 мол. %  $\text{As}_2\text{Se}_3$  і 725 К та 93 мол. %  $\text{As}_2\text{Se}_3$  і 633 К [3]. Згідно з роботою [11] діаграма стану квазіподвійної системи  $\text{SnSe}_2 - \text{As}_2\text{Se}_3$  евтектичного типу з координатами евтектичної точки 19 мол.%  $\text{SnSe}_2$  і 640 К.

**МАТЕРІАЛИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ**

Для дослідження фазових рівноваг у квазіпотрійній системі  $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{SnSe}_2 - \text{As}_2\text{Se}_3$  синтезовано 77 зразків. Одержували зразки прямим однотемпературним методом синтезу із простих речовин чистотою  $\text{Cu} - 99,99$  мас. %,  $\text{Sn} - 99,99$  мас. %,  $\text{Se} - 99,9997$  мас. %,  $\text{As} - 99,9999$  мас. % у вакуумованих і запаяних кварцових контейнерах. Синтез проводили в печі шахтного типу з системою регулювання і підтримки температури з точністю  $\pm 5$  К. Максимальна температура синтезу становила 1170 К, швидкість нагріву і охолодження 10 К/год. Гомогенізую-

чий відпал при 510 К проводили протягом 600 год, після чого зразки гартували у 25 %-ому водному розчині NaCl.

Отримані зразки досліджували методами рентгенофазового (РФА), аналізу (ДРОН-4-13,  $\text{CuK}_\alpha$ -випромінювання,  $10^\circ < 2\theta < 80^\circ$ , крок зйомки  $0,05^\circ$ , експозиція в точці – 1 с), та диференційного термічного аналізів (ДТА) («Термомент Н307/1» з двохкоординатним самописцем ПДА-1, Pt/Pt-Rh термопара).

## РЕЗУЛЬТАТИ ТА ОБГОВОРЕННЯ

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

Система побудована за даними ДТА та РФА (рис.1). Ліквідус системи представлений кривими  $ae_3$  – первинної кристалізації  $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3$  та  $e_3b$  – первинної кристалізації  $\text{As}_2\text{Se}_3$ . Солідус системи представлений горизонталлю при температурі 630 К, що відповідає нонваріантному евтектичному процесу  $L_{65} \leftrightarrow \text{Cu}_2\text{SnSe}_3 + \text{As}_2\text{Se}_3$ . Нижче евтектичної прямої сплави двофазні ( $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3$  і  $\text{As}_2\text{Se}_3$ ), що встановлено за результатами РФА. Розчинність на основі компонентів, які обмежують систему мала.

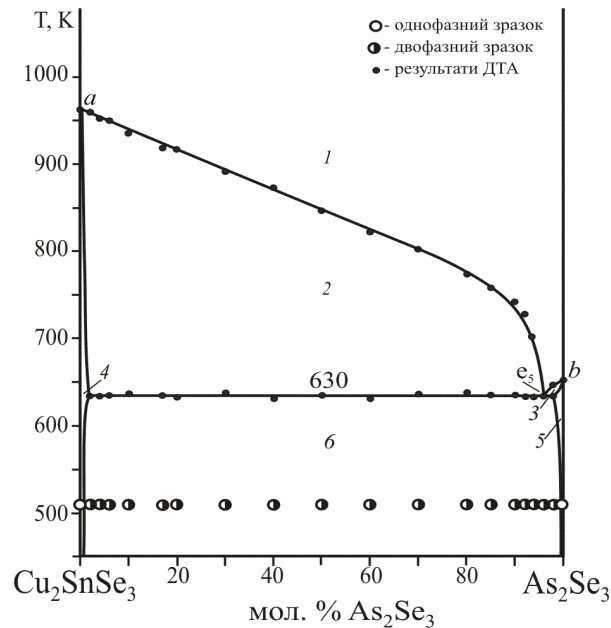


Рис. 1. Діаграма стану системи  $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3 - \text{As}_2\text{Se}_3$ : 1 – L, 2 – L +  $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3$ , 3 – L +  $\text{As}_2\text{Se}_3$ , 4 –  $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3$ , 5 –  $\text{As}_2\text{Se}_3$ , 6 –  $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3$ , +  $\text{As}_2\text{Se}_3$

Fig. 1. Phase diagram of the  $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3 - \text{As}_2\text{Se}_3$  system: 1 – L, 2 – L +  $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3$ , 3 – L +  $\text{As}_2\text{Se}_3$ , 4 –  $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3$ , 5 –  $\text{As}_2\text{Se}_3$ , 6 –  $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3$ , +  $\text{As}_2\text{Se}_3$

### Політермічний переріз $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3 - \text{CuAsSe}_2$

Політермічний переріз побудований за результатами ДТА та РФА (рис. 2). Ліквідус складається з кривих первинної кристалізації  $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3$  ( $ab$ ) та  $\text{Cu}_2\text{Se}$  ( $bc$ ). Переріз перетинає об'єми моноваріантних евтектичного  $L \leftrightarrow \text{Cu}_2\text{SnSe}_3 + \text{Cu}_2\text{Se}$  та перитектичного  $L + \text{Cu}_2\text{Se} \leftrightarrow \text{CuAsSe}_2$  процесів. Вони сходяться до площини нонваріантного перитектичного процесу  $L_{\text{U1}} + \text{Cu}_2\text{Se} \leftrightarrow \text{Cu}_2\text{SnSe}_3 + \text{CuAsSe}_2$ , що відбувається при 700 К. Оскільки переріз співпадає із з'єднуючою діагоналлю площини перитектичного процесу, то цей процес завершується в сплавах даного перерізу із зникненням рідини і кристалів  $\text{Cu}_2\text{Se}$ . Отже, нижче 700 К сплави перерізу двофазні і містять кристали  $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3$  та  $\text{CuAsSe}_2$ , що підтверджено результатами РФА.

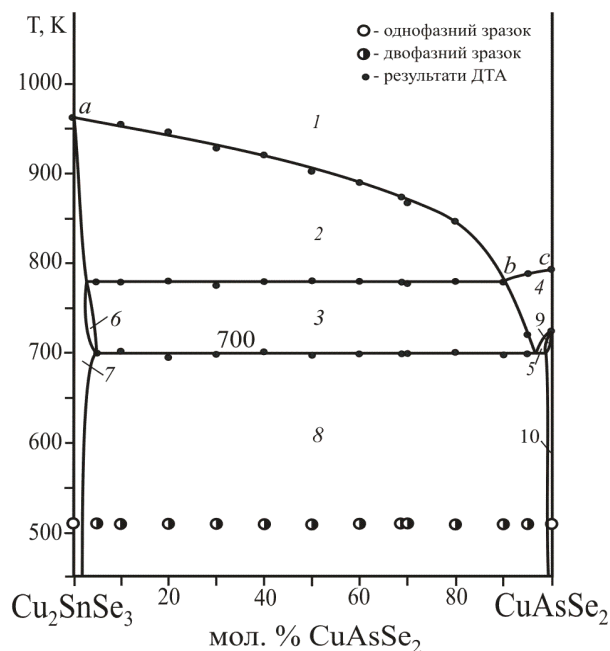


Рис. 2. Політермічний переріз  $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3 - \text{CuAsSe}_2$ : 1 – L, 2 – L +  $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3$ , 3 – L +  $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3$  +  $\text{Cu}_2\text{Se}$ , 4 – L +  $\text{Cu}_2\text{Se}$ , 5 – L +  $\text{Cu}_2\text{Se}$  +  $\text{CuAsSe}_2$ , 6 –  $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3$  +  $\text{Cu}_2\text{Se}$ , 7 –  $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3$ , 8 –  $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3$  +  $\text{CuAsSe}_2$ , 9 –  $\text{Cu}_2\text{Se}$  +  $\text{CuAsSe}_2$ , 10 –  $\text{CuAsSe}_2$

Fig. 2. The  $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3 - \text{CuAsSe}_2$  polythermal section: 1 – L, 2 – L +  $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3$ , 3 – L +  $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3$  +  $\text{Cu}_2\text{Se}$ , 4 – L +  $\text{Cu}_2\text{Se}$ , 5 – L +  $\text{Cu}_2\text{Se}$  +  $\text{CuAsSe}_2$ , 6 –  $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3$  +  $\text{Cu}_2\text{Se}$ , 7 –  $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3$ , 8 –  $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3$  +  $\text{CuAsSe}_2$ , 9 –  $\text{Cu}_2\text{Se}$  +  $\text{CuAsSe}_2$ , 10 –  $\text{CuAsSe}_2$

**Політермічний переріз А – As<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> (А: 26 мол.% SnSe<sub>2</sub> – 74 мол.% Cu<sub>2</sub>Se)**

Ліквідус даного перерізу (рис. 3) представлений кривими *ab* – первинної кристалізації Cu<sub>2</sub>SnSe<sub>3</sub> та *bc* – первинної кристалізації As<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>. Переріз перетинає площину нонваріантного перитектичного процесу L<sub>U1</sub> + Cu<sub>2</sub>Se ↔ Cu<sub>2</sub>SnSe<sub>3</sub> + CuAsSe<sub>2</sub> (700 К) та нонваріантного евтектичного процесу L<sub>E1</sub> ↔ As<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> + Cu<sub>2</sub>SnSe<sub>3</sub> + CuAsSe<sub>2</sub> (600 К). До площини при 700 К сходиться об'єм вторинної кристалізації L ↔ Cu<sub>2</sub>Se + Cu<sub>2</sub>SnSe<sub>3</sub>. В точці *d* (33 мол.% As<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>) нонваріантний процес при 700 К проходить зі зникненням і рідини, і Cu<sub>2</sub>Se, тому нижче 700 К сплав складу 33 мол.% As<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> є двофазним Cu<sub>2</sub>SnSe<sub>3</sub> + CuAsSe<sub>2</sub>. В частині *df* перитектичний процес при 700 К проходить зі зникненням Cu<sub>2</sub>Se, тому нижче цієї площини зразки перерізу трифазні L + CuAsSe<sub>2</sub> + Cu<sub>2</sub>SnSe<sub>3</sub>. Вказане трифазне поле опускається до площини нонваріантного евтектичного процесу L<sub>E1</sub> ↔ As<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> + Cu<sub>2</sub>SnSe<sub>3</sub> + CuAsSe<sub>2</sub> (600 К). Сюди також опускається об'єм монваріантного процесу L ↔ Cu<sub>2</sub>SnSe<sub>3</sub> + As<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>. Нижче 600 К сплави складів 35-96 мол.% As<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> трифазні і містять Cu<sub>2</sub>SnSe<sub>3</sub>, As<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>, CuAsSe<sub>2</sub>, що підтверджено результатами РФА.

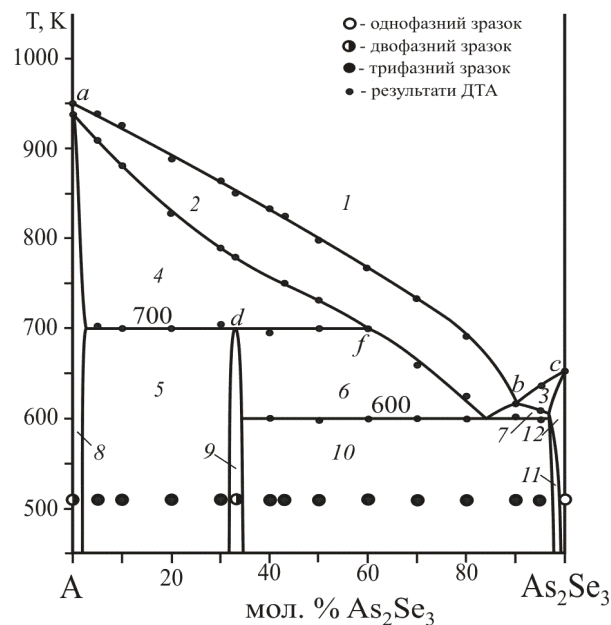


Рис. 3. Політермічний переріз А – As<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> (А: 26 мол.% SnSe<sub>2</sub> – 74 мол.% Cu<sub>2</sub>Se):

- 1 – L, 2 – L + Cu<sub>2</sub>SnSe<sub>3</sub>, 3 – L + As<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>, 4 – L + Cu<sub>2</sub>Se + Cu<sub>2</sub>SnSe<sub>3</sub>,
- 5 – Cu<sub>2</sub>Se + Cu<sub>2</sub>SnSe<sub>3</sub> + CuAsSe<sub>2</sub>, 6 – L + CuAsSe<sub>2</sub> + Cu<sub>2</sub>SnSe<sub>3</sub>,
- 7 – L + Cu<sub>2</sub>SnSe<sub>3</sub> + As<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>, 8 – Cu<sub>2</sub>Se + Cu<sub>2</sub>SnSe<sub>3</sub>, 9 – Cu<sub>2</sub>SnSe<sub>3</sub> + CuAsSe<sub>2</sub>,
- 10 – Cu<sub>2</sub>SnSe<sub>3</sub> + As<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> + CuAsSe<sub>2</sub>, 11 – Cu<sub>2</sub>SnSe<sub>3</sub> + As<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>, 12 – As<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>

Fig. 3. The A – As<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> polythermal section (A: 26 mol.% SnSe<sub>2</sub> – 74 mol.% Cu<sub>2</sub>Se):

- 1 – L, 2 – L + Cu<sub>2</sub>SnSe<sub>3</sub>, 3 – L + As<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>, 4 – L + Cu<sub>2</sub>Se + Cu<sub>2</sub>SnSe<sub>3</sub>,
- 5 – Cu<sub>2</sub>Se + Cu<sub>2</sub>SnSe<sub>3</sub> + CuAsSe<sub>2</sub>, 6 – L + CuAsSe<sub>2</sub> + Cu<sub>2</sub>SnSe<sub>3</sub>,
- 7 – L + Cu<sub>2</sub>SnSe<sub>3</sub> + As<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>, 8 – Cu<sub>2</sub>Se + Cu<sub>2</sub>SnSe<sub>3</sub>, 9 – Cu<sub>2</sub>SnSe<sub>3</sub> + CuAsSe<sub>2</sub>,
- 10 – Cu<sub>2</sub>SnSe<sub>3</sub> + As<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> + CuAsSe<sub>2</sub>, 11 – Cu<sub>2</sub>SnSe<sub>3</sub> + As<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>, 12 – As<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>

### Політермічний переріз А – $CuAsSe_2$ (А: 26 мол.% $SnSe_2$ – 74 мол.% $Cu_2Se$ )

Переріз побудований за результатами ДТА та РФА (рис. 4). Його ліквідус представлений кривими *ab*, *bc* – первинної кристалізації  $Cu_2SnSe_3$  та  $Cu_2Se$ , відповідно. Нижче ліквідусу знаходяться об'єми моноваріантного евтектичного процесу  $L \leftrightarrow Cu_2SnSe_3 + Cu_2Se$  та перитектичного процесу  $L + Cu_2Se \leftrightarrow CuAsSe_2$ . Ці об'єми сходяться до площини неваріантного перитектичного процесу  $L_{U1} + Cu_2Se \leftrightarrow Cu_2SnSe_3 + CuAsSe_2$ , який у сплавах даного перерізу завершується зникненням рідини. Тому нижче 700 К сплави перерізу трифазні:  $Cu_2Se + Cu_2SnSe_3 + CuAsSe_2$ , що підтверджено РФА.

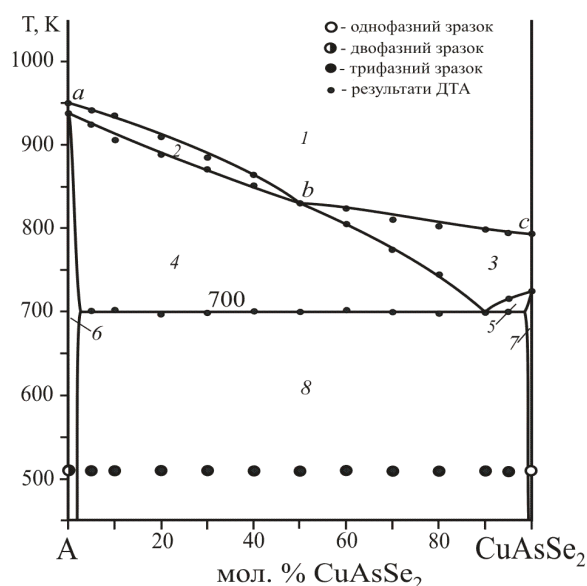


Рис. 4. Політермічний переріз А –  $CuAsSe_2$  (А: 26 мол.%  $SnSe_2$  – 74 мол.%  $Cu_2Se$ ):

- 1 – L, 2 – L +  $Cu_2SnSe_3$ , 3 – L +  $Cu_2Se$ , 4 – L +  $Cu_2SnSe_3 + Cu_2Se$ ,  
5 – L +  $Cu_2Se + CuAsSe_2$ , 6 –  $Cu_2SnSe_3 + Cu_2Se$ , 7 –  $Cu_2Se + CuAsSe_2$ ,  
8 –  $Cu_2Se + Cu_2SnSe_3 + CuAsSe_2$

Fig. 4. The A –  $CuAsSe_2$  polythermal section (A: 26 mol.%  $SnSe_2$  – 74 mol.%  $Cu_2Se$ ):

- 1 – L, 2 – L +  $Cu_2SnSe_3$ , 3 – L +  $Cu_2Se$ , 4 – L +  $Cu_2SnSe_3 + Cu_2Se$ ,  
5 – L +  $Cu_2Se + CuAsSe_2$ , 6 –  $Cu_2SnSe_3 + Cu_2Se$ , 7 –  $Cu_2Se + CuAsSe_2$ ,  
8 –  $Cu_2Se + Cu_2SnSe_3 + CuAsSe_2$

### Політермічний переріз $SnSe_2 - CuAsSe_2$

Переріз  $SnSe_2 - CuAsSe_2$  (рис. 5) перетинає дві підсистеми досліджуваної квазіпотрійної системи:  $Cu_2Se - Cu_2SnSe_3 - As_2Se_3$  (I) та  $Cu_2SnSe_3 - As_2Se_3 - SnSe_2$  (II). У підсистемі I переріз перетинає площину неваріантного процесу  $L_{U1} + Cu_2Se \leftrightarrow Cu_2SnSe_3 + CuAsSe_2$  (700 К) та евтектичного процесу  $L_{E1} \leftrightarrow As_2Se_3 + CuAsSe_2 + Cu_2SnSe_3$  (600 К). Нижче 600 К зразки в області 67-98 мол.%  $CuAsSe_2$  є трьохфазними  $Cu_2SnSe_3 + As_2Se_3 + CuAsSe_2$ . Зразок складу ~33,3 мол.%  $SnSe_2$  при температурі відпалу є двофазними  $Cu_2SnSe_3 + As_2Se_3$ , тому що потрапляє

на квазібінарний переріз  $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3 - \text{As}_2\text{Se}_3$ . У підсистемі II переріз перетинає площину нонваріантного евтектичного процесу  $L_{E2} \leftrightarrow \text{Cu}_2\text{SnSe}_3 + \text{SnSe}_2 + \text{As}_2\text{Se}_3$  при 610 К. Нижче 610 К зразки даної підсистеми містять кристали усіх трьох фаз.

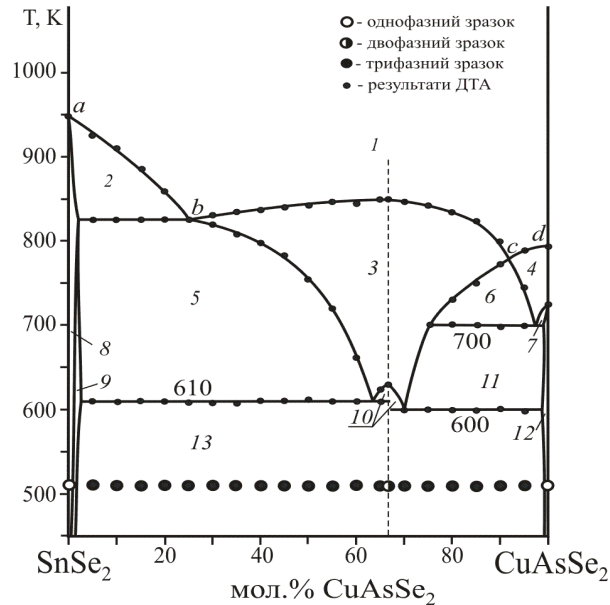


Рис. 5. Політермічний переріз  $\text{SnSe}_2 - \text{CuAsSe}_2$ : 1 – L, 2 – L +  $\text{SnSe}_2$ , 3 – L +  $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3$ , 4 – L +  $\text{Cu}_2\text{Se}$ , 5 – L +  $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3 + \text{SnSe}_2$ , 6 – L +  $\text{Cu}_2\text{Se} + \text{Cu}_2\text{SnSe}_3$ , 7 – L +  $\text{Cu}_2\text{Se} + \text{CuAsSe}_2$ , 8 –  $\text{SnSe}_2$ , 9 –  $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3 + \text{SnSe}_2$ , 10 – L +  $\text{As}_2\text{Se}_3 + \text{Cu}_2\text{SnSe}_3$ , 11 – L +  $\text{CuAsSe}_2 + \text{Cu}_2\text{SnSe}_3$ , 12 –  $\text{CuAsSe}_2 + \text{Cu}_2\text{SnSe}_3$

Fig. 5. The  $\text{SnSe}_2 - \text{CuAsSe}_2$  polythermal section: 1 – L, 2 – L +  $\text{SnSe}_2$ , 3 – L +  $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3$ , 4 – L +  $\text{Cu}_2\text{Se}$ , 5 – L +  $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3 + \text{SnSe}_2$ , 6 – L +  $\text{Cu}_2\text{Se} + \text{Cu}_2\text{SnSe}_3$ , 7 – L +  $\text{Cu}_2\text{Se} + \text{CuAsSe}_2$ , 8 –  $\text{SnSe}_2$ , 9 –  $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3 + \text{SnSe}_2$ , 10 – L +  $\text{As}_2\text{Se}_3 + \text{Cu}_2\text{SnSe}_3$ , 11 – L +  $\text{CuAsSe}_2 + \text{Cu}_2\text{SnSe}_3$ , 12 –  $\text{CuAsSe}_2 + \text{Cu}_2\text{SnSe}_3$

### Ізотермічний переріз системи $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{SnSe}_2 - \text{As}_2\text{Se}_3$ при 510 К

За результатами РФА та синтезованих 77 зразків (рис. 6а) побудований ізотермічний переріз досліджуваної системи (рис. 6б). Підтверджено існування двох тернарних сполук  $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3$  та  $\text{CuAsSe}_2$ . Вихідні бінарні сполуки кристалізуються:  $\text{Cu}_2\text{Se}$  в пр. гр.  $C2/c$ ,  $a=0,7135(2)$  нм,  $b=1,2383(1)$  нм,  $c=2,7387(4)$  нм,  $\beta=94,307(2)^\circ$ ;  $\text{SnSe}_2$  в пр. гр.  $P3m1$ ,  $a=0,3809(3)$  нм,  $c=0,6137(1)$  нм;  $\text{As}_2\text{Se}_3$  кристалізується в пр. гр.  $P2_1/c$ ,  $a=0,4267(2)$  нм,  $b=0,9874(5)$  нм,  $c=1,2794(7)$  нм,  $\alpha=109,96(4)^\circ$ , що добре узгоджується з літературними даними ([12] – для  $\text{Cu}_2\text{Se}$ , [13] – для  $\text{SnSe}_2$  та [14] – для  $\text{As}_2\text{Se}_3$ ). Сполука  $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3$  кристалізується в моноклінній сингонії, пр. гр.  $Cc$ ,  $a=0,69612(14)$  нм,  $b=1,2043(2)$  нм,  $c=2,6481(5)$  нм,  $\beta=94,97(1)^\circ$  [15];  $\text{CuAsSe}_2$  кристалізується в пр. гр.  $R3$  (структурний тип  $\text{Cu}_7\text{As}_6\text{Se}_{13}$ ) з параметрами комірки  $a=1,4014(2)$  нм,  $c=0,9583(3)$  нм, що добре узгоджується з даними [16].

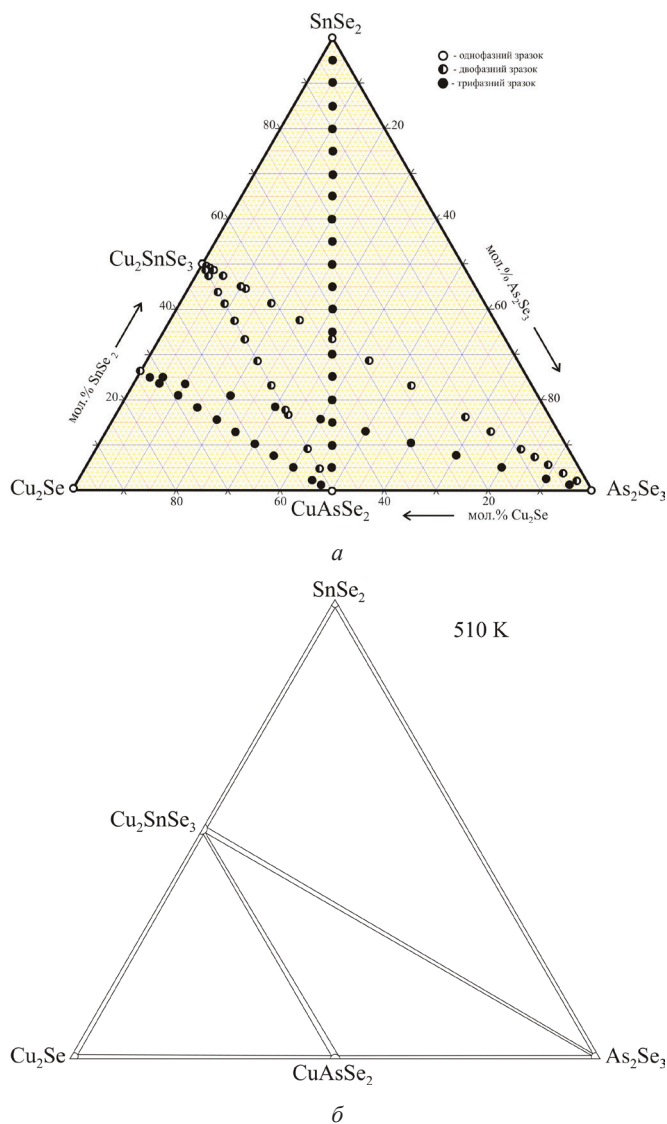


Рис. 6. Система  $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{SnSe}_2 - \text{As}_2\text{Se}_3$  при 510 К:  
 а) хімічний і фазовий склад зразків; б) ізотермічний переріз системи при 510 К

Fig. 6. The  $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{SnSe}_2 - \text{As}_2\text{Se}_3$  system at 510 K: a) chemical and phase compositions of the samples; б) the isothermal section of the system at 510 K

Встановлено, що на основі вихідних бінарних сполук  $\text{Cu}_2\text{Se}$ ,  $\text{SnSe}_2$ ,  $\text{As}_2\text{Se}_3$  та проміжних тернарних сполук  $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3$ ,  $\text{CuAsSe}_2$  відсутні області значної розчинності. Наявні квазібінарні рівноваги між тернарними сполуками  $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3$  та  $\text{CuAsSe}_2$ ,  $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3$  та  $\text{As}_2\text{Se}_3$  розбивають досліджувану квазіпотрійну систему

при 510 К на три підсистеми:  $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{Cu}_2\text{SnSe}_3 - \text{CuAsSe}_2$ ,  $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3 - \text{CuAsSe}_2 - \text{As}_2\text{Se}_3$ ,  $\text{As}_2\text{Se}_3 - \text{Cu}_2\text{SnSe}_3 - \text{SnSe}_2$ .

**Проекція поверхні ліквідусу квазіпотрійної системи  $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{SnSe}_2 - \text{As}_2\text{Se}_3$**

Проекція поверхні ліквідусу квазіпотрійної системи  $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{SnSe}_2 - \text{As}_2\text{Se}_3$  (рис. 7) побудована за літературними даними і результатами власних досліджень чотирьох політермічних перерізів та однієї діаграми стану (рис. 6а).

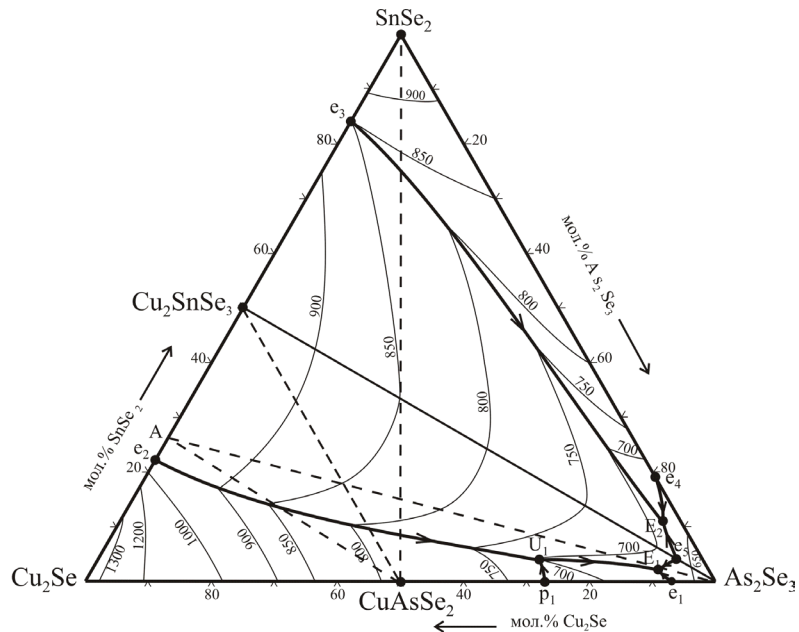


Рис. 7. Проекція поверхні ліквідусу квазіпотрійної системи  $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{SnSe}_2 - \text{As}_2\text{Se}_3$

Fig. 7. The liquid surface projection of the  $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{SnSe}_2 - \text{As}_2\text{Se}_3$  quasi-ternary system

Ліквідус складається з полів первинної кристалізації  $\text{Cu}_2\text{Se}$  ( $e_2U_1p$ ),  $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3$  ( $e_2U_1E_1e_3E_2e_3$ ),  $\text{SnSe}_2$  ( $e_3E_2e_4$ ),  $\text{As}_2\text{Se}_3$  ( $e_4E_2e_3E_1e_1$ ),  $\text{CuAsSe}_2$  ( $pU_1E_1e_1$ ). Ці області розділені 8 моноваріантними кривими і 9 неваріантними точками. Система  $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3 - \text{As}_2\text{Se}_3$  ділить досліджувану квазіпотрійну систему на дві підсистеми:  $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{Cu}_2\text{SnSe}_3 - \text{As}_2\text{Se}_3$  (I) та  $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3 - \text{As}_2\text{Se}_3 - \text{SnSe}_2$  (II). В підсистемі I відбувається два неваріантні процеси (таблиця): перитектичний при 700 К  $L_{U_1} + \text{Cu}_2\text{Se} \leftrightarrow \text{Cu}_2\text{SnSe}_3 + \text{CuAsSe}_2$  та евтектичний при 600 К  $L_{E_1} \leftrightarrow \text{As}_2\text{Se}_3 + \text{CuAsSe}_2 + \text{Cu}_2\text{SnSe}_3$ . У підсистемі II проходить один неваріантний процес при 610 К  $L_{E_2} \leftrightarrow \text{As}_2\text{Se}_3 + \text{Cu}_2\text{SnSe}_3 + \text{SnSe}_2$  (таблиця).



Таблиця

**Нонваріантні процеси в квазіпотрійній системі  $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{SnSe}_2 - \text{As}_2\text{Se}_3$**

Table

**Nonvariant processes in the  $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{SnSe}_2 - \text{As}_2\text{Se}_3$  quasi-ternary system**

Нонв. точки	Нонваріантні процеси	Т, К	Склад, мол. %		
			$\text{Cu}_2\text{Se}$	$\text{SnSe}_2$	$\text{As}_2\text{Se}_3$
$e_1$	$L \leftrightarrow \text{CuAsSe}_2 + \text{As}_2\text{Se}_3$	633 К	7	-	93
$e_2$	$L \leftrightarrow \text{Cu}_2\text{SnSe}_3 + \text{Cu}_2\text{Se}$	938 К	78	22	-
$e_3$	$L \leftrightarrow \text{Cu}_2\text{SnSe}_3 + \text{SnSe}_2$	853 К	16	84	-
$e_4$	$L \leftrightarrow \text{SnSe}_2 + \text{As}_2\text{Se}_3$	640 К	-	19	81
$e_5$	$L \leftrightarrow \text{Cu}_2\text{SnSe}_3 + \text{As}_2\text{Se}_3$	630 К	4	4	92
$p_1$	$L + \text{Cu}_2\text{Se} \leftrightarrow \text{CuAsSe}_2$	725 К	28	-	72
$U_1$	$L_{U1} + \text{Cu}_2\text{Se} \leftrightarrow \text{Cu}_2\text{SnSe}_3 + \text{CuAsSe}_2$	700 К	26	4	70
$E_1$	$L_{E1} \leftrightarrow \text{As}_2\text{Se}_3 + \text{Cu}_2\text{SnSe}_3 + \text{CuAsSe}_2$	600 К	8	2	90
$E_2$	$L_{E2} \leftrightarrow \text{As}_2\text{Se}_3 + \text{Cu}_2\text{SnSe}_3 + \text{SnSe}_2$	610 К	3	11	76

## ВИСНОВКИ

Взаємодія між компонентами в системі  $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{SnSe}_2 - \text{As}_2\text{Se}_3$  досліджена методами прямого синтезу, рентгенофазового, і диференційно-термічного аналізів. Вперше побудовано чотири політермічні перерізи, одну діаграму стану, ізотермічний переріз при 510 К, проекцію поверхні ліквідусу на концентраційний трикутник. Встановлені області первинної кристалізації фаз, характер, температури та координати нон- і моноваріантних рівноваг.

## СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

- 1 Хансен М., Андерко К. Структуры двойных сплавов. – М.: Металлургиздат, 1962, Т. I. – 126 с.
- 2 Абрикосов Н.Х., Шалимова Л.Е. Полупроводниковые материалы на основе соединений  $\text{A}^{\text{IV}}\text{B}^{\text{VI}}$ . – М.: Наука, 1975. – 195 с.
- 3 Cohen K., Rivet J., Dugue J. Description of the Cu – As – Se ternary system // J. Alloys Comp. – 1995. – Vol. 224. – P. 316 – 329.
- 4 Бергер Л.И., Котина Е.Г. Диаграммы состояния систем  $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{SnSe}_2$ ,  $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3 - \text{SnSe}_2$  и  $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{SnSe}_2$  // Изв. АН СССР. Неорганические материалы. – 1973. – Т. 9, № 3. – С. 368 – 370.
- 5 Зотова Т.В., Карагодин Ю.А. Исследование фазового равновесия в системах Cu – Ge(Sn) – Se по разрезах  $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{Ge(Sn)Se}_2$  // Сборник научных трудов по проблемам микроэлектроники. Вып. XXI. – М.: МИЭТ, 1975. – С. 57 – 61.
- 6 Бергер Л.И., Котина Е.Г., Обозненко Ю.В., Ободовская А.Е. Исследование разрезов системы Cu – Sn – Se // Изв. АН СССР. Неорганические материалы. – 1973. – Т. 9, № 2. – С. 225 – 230.
- 7 Rivet J., Laruelle P., Flahaut J., Fichet R. Diagrammes de phases des systèmes  $\text{SnSe} - \text{Cu}_2\text{Se}$  et  $\text{SnSe}_2 - \text{Cu}_2\text{Se}$ . Phénomène ordre-désordre et conductivité thermique du composé  $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3$  // Bull. Soc. Chim. France. – 1970. – N 5. – P. 1667–1670.

- 8 Дембовский С.А., Кириленко В.В., Хворостенко А.С. Фазовые равновесия и стеклообразование в системах  $As_2Se_3 - Cu_2Se$  и  $As_2Se_3 - SnSe$  (PbSe) // Неорган. материалы. – 1971. – Т. 7, № 10. – С. 1859 – 1861.
- 9 Хворостенко А.С., Кириленко В.В., Попов Б.И., Дембовский С.А., Никитина В.К., Лужная Н.П. Диаграмма состояния системы  $As_2Se_3 - Cu_2Se$  // Неорган. материалы. – 1972. – Т. 8, № 1. – С. 73 – 79.
- 10 Blachnik R., Kurz G. Compounds in the System  $Cu_2Se - As_2Se_3$  // J. Solid State Chem. – 1984. – Vol. 55. – P. 218 – 224.
- 11 Zmiy O.F., Gulay L.D., Ostapyuk T.A., Klymovych O.S. Interaction of the  $Ag_2Se - SnSe_2 - As_2Se_3$  system // Chem. Met. Alloys. – 2008. – N 1. – P. 115 – 119.
- 12 Gulay L., Daszkiewicz M., Strok O., Pietraszko A. Crystal structure of  $Cu_2Se$  // Chem. Met. Alloys. – 2011. – N 4. – P. 200 – 205.
- 13 Busch G., Fröhlich C., Hulliger F., Steimeier E. Struktur, elektrische und thermoelektrische Eigenschaften von  $SnSe_2$  // Helv. Phys. Acta. – 1961. – Vol. 34, N 4. – P. 359 – 368.
- 14 Stergiou A.C., Rentzeperis P. The Crystal Structure of Arsenic Selenide,  $As_2Se_3$  // Z. Kristallographie. – 1985. – N 173. – S. 185 – 191.
- 15 Gulay L.D., Daszkiewicz M., Ostapyuk T.A., Klymovych O.S., Zmiy O.F. Monoclinic  $Cu_2Se_3Sn$  // Acta Cryst. – 2010. – Vol. 66. – P. 158–160.
- 16 Takéuchi Y., Horiuchi H. The application of the partial Patterson method and the thirteenfold hexagonal superstructure of  $Cu_7As_6Se_{13}$  // Z. Kristallographie. – 1972. – N 135. – S. 93.

Стаття надійшла до редакції 03.01.2020

**О. С. Климович<sup>1</sup>, И. А. Иващенко<sup>2\*</sup>, И. Д. Алексеюк<sup>2</sup>, О. Ф. Змій<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>Волынский научно-исследовательский экспертно-криминалистический центр МВД Украины, ул. Винниченка, 43, 43000, г. Луцк, Украина,

<sup>2</sup>Восточноевропейский национальный университет имени Леси Украинки, кафедра химии и технологии, пр. Воли, 13, 43025, г. Луцк, Украина

\*e-mail: inna.ivashchenko05@gmail.com

## **ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ В КВАЗИТРОЙНОЙ СИСТЕМЕ $Cu_2Se - SnSe_2 - As_2Se_3$**

Методами прямого синтеза, рентгенофазового, дифференциального термического анализов исследованы фазовые равновесия в квазитройной системе  $Cu_2Se - SnSe_2 - As_2Se_3$ . Построено изотермическое сечение системы при 510 К, подтверждено существование тройных соединений  $Cu_2SnSe_3$  и  $CuAsSe_2$ , существование тетрарных соединений не установлено. Построена диаграмма состояния  $Cu_2SnSe_3 - As_2Se_3$ , четыре политермические сечения  $Cu_2SnSe_3 - CuAsSe_2$ ,  $SnSe_2 - CuAsSe_2$ ,  $A - As_2Se_3$ ,  $A - CuAsSe_2$  (A: 26 мол.%  $SnSe_2 - 74$  мол.%  $Cu_2Se$ ), проекция поверхности ликвидуса на концентрационный треугольник. Установлены области первичной кристаллизации фаз, характер, температуры и координаты нон- и моновариантных равновесий.

**Ключевые слова:** квазитройная система, фазовые равновесия, изотермическое сечение, проекция поверхности ликвидуса.

O. S. Klymovych<sup>1</sup>, I. A. Ivashchenko<sup>2\*</sup>, I. D. Olekseyuk<sup>2</sup>, O. F. Zmiy<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Volyn Scientific Research Forensic Center of the MIA of Ukraine, Vynnychenka st., 43, 43000, Lutsk, Ukraine,

<sup>2</sup>Lesya Ukrainka Eastern European National University, Department of Chemistry and Technology, Voli Ave, 13, 43025, Lutsk, Ukraine

\*e-mail: inna.ivashchenko05@gmail.com

## PHASE EQUILIBRIUM IN THE $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{SnSe}_2 - \text{As}_2\text{Se}_3$ QUASITERNARY SYSTEM

77 alloys have been synthesized to study the interaction of the components in the  $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{SnSe}_2 - \text{As}_2\text{Se}_3$  quasi-ternary system. The synthesis was carried out by direct single-temperature method from high purity substances (Cu – 99.99 wt.%, Sn – 99.99 wt.%, Se – 99.9997 wt.%, As – 99.9999 wt.%) in evacuated and sealed quartz ampoules. The maximum temperature of the synthesis was 1170 K, homogenizing annealing was carried out at 510 K during 600 h. The obtained samples were investigated by X-ray analysis and differential thermal analysis.

The isothermal section of the system at 510 K has been constructed based on the results of the X-ray analysis. The quasi-binary equilibria  $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3 - \text{CuAsSe}_2$ ;  $\text{Cu}_2\text{GeSe}_3 - \text{As}_2\text{Se}_3$  divide the quasi-ternary system into 3 subsystems:  $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{Cu}_2\text{SnSe}_3 - \text{CuAsSe}_2$ ;  $\text{CuAsSe}_2 - \text{Cu}_2\text{SnSe}_3 - \text{As}_2\text{Se}_3$  and  $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3 - \text{SnSe}_2 - \text{As}_2\text{Se}_3$ . Solid solutions with large length are not formed, solubilities based on binary, ternary compounds are not more than 5 mol. %.

The liquid surface projection of the  $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{SnSe}_2 - \text{As}_2\text{Se}_3$  quasi-ternary system has been built based on the literary and obtained results of investigations of the four polythermal sections and one phase diagram. The projection consists of the fields of primary crystallization of  $\text{Cu}_2\text{Se}$ ,  $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3$ ,  $\text{SnSe}_2$ ,  $\text{As}_2\text{Se}_3$ ,  $\text{CuAsSe}_2$ . They are separated by 8 monovariant curves and 9 nonvariant points. The  $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3 - \text{As}_2\text{Se}_3$  section is quasi-binary and it divides the investigated system into two subsystems:  $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{Cu}_2\text{SnSe}_3 - \text{As}_2\text{Se}_3$  (I) and  $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3 - \text{As}_2\text{Se}_3 - \text{SnSe}_2$  (II). In the subsystem (I) two nonvariant processes take place:  $L_{U1} + \text{Cu}_2\text{Se} \leftrightarrow \text{Cu}_2\text{SnSe}_3 + \text{CuAsSe}_2$  (peritectic) at 700 K and  $L_{E1} \leftrightarrow \text{As}_2\text{Se}_3 + \text{CuAsSe}_2 + \text{Cu}_2\text{SnSe}_3$  (eutectic) at 600 K. In the subsystem (II) one nonvariant eutectic process  $L_{E2} \leftrightarrow \text{As}_2\text{Se}_3 + \text{Cu}_2\text{SnSe}_3 + \text{SnSe}_2$  takes place at 610 K.

**Keywords:** quasi-ternary system, phase equilibria, isothermal section, liquid surface projection.

## REFERENCES

1. Khansen M., Anderko K. *Struktury dvoynykh splavov*. Moscow, Metallurgizdat, 1962, vol. I, 126 p. (in Russian).
2. Abrikosov N.Kh., Shalimova L.E. *Poluprovodnikovye materialy na osnove soedinenij A<sup>IV</sup>B<sup>VI</sup>*. Moscow, Nauka, 1975, 195 p (in Russian).
3. Cohen K., Rivet J., Dugue J. *Description of the Cu – As – Se ternary system*. J. Alloys Comp., 1995, vol. 224, pp. 316-329.
4. Berger L.I., Kotina E.G. *Diagrammy sostoyaniya sistem  $\text{Cu}_2\text{Se}-\text{SnSe}_2$ ,  $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3-\text{SnSe}_2$  u  $\text{Cu}_2\text{Se}-\text{SnSe}_2$* . Izv. AN SSSR. Neorgan. materialy. 1973, vol. 9, no 3, pp. 368 – 370 (in Russian).
5. Zotova T.V., Karagodin Yu.A. *Issledovanie fazovogo ravnovesiya v sistemakh Cu – Ge(Sn) – Se po razrezam  $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{Ge}(\text{Sn})\text{Se}_2$* . Sb. nauch. tr. po probl. mikroelektron. Vyp. XXI. Moscow, MIET, 1975, pp. 57-61 (in Russian).
6. Berger L.I., Kotina E.G., Oboznenko Yu.V., Obodovskaya A.E. *Issledovanie razrezov sistemy Cu–Sn–Se*. Izv. AN SSSR. Neorgan. materialy., 1973, vol. 9, no 2, pp. 225–230 (in Russian).
7. Rivet J., Laruelle P., Flahaut J., Fichet R. *Diagrammes de phases des systèmes SnSe–Cu<sub>2</sub>Se et SnSe<sub>2</sub>–Cu<sub>2</sub>Se. Phénomène ordre–désordre et conductivité thermique du composé  $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3$* . Bull. Soc. Chim. France. 1970, vol. 5, pp. 1667–1670.
8. Dembovskij S.A., Kirilenko V.V., Khvorostenko A.S. *Fazovye ravnovesiya i stekloobrazovanie v sistemakh  $\text{As}_2\text{Se}_3 - \text{Cu}_2\text{Se}$  i  $\text{As}_2\text{Se}_3 - \text{SnSe}(\text{PbSe})$* . Neorgan. materialy., 1971, vol. 7, no 10, pp. 1859 – 1861. (in Russian).

9. Khvorostenko A.S., Kirilenko V.V., Popov B.I., Dembovskij S.A., Nikitina V.K., Luzhnaya N.P. *Diagramma sostoyaniya sistemy  $As_2Se_3 - Cu_2Se$* . Neorgan. materialy, 1972, vol. 8, no 1, pp. 73 – 79 (in Russian).
10. Blachnik R., Kurz G. *Compounds in the System  $Cu_2Se - As_2Se_3$* . J. Solid State Chem., 1984, vol. 55, pp. 218 – 224.
11. Zmiy O.F., Gulay L. D., Ostapyuk T. A., Klymovych O. S. *Interaction of the  $Ag_2Se - SnSe_2 - As_2Se_3$  system*. Chem. Met. Alloys., 2008, vol. 1, pp. 115 – 119.
12. Gulay L., Daszkiewicz M., Strok O., Pietraszko A. *Crystal structure of  $Cu_2Se$* . Chem. Met. Alloys., 2011, vol. 4, pp. 200–205.
13. Busch G., Fröhlich C., Hulliger F., Steimeier E. *Struktur, elektrische und thermoelektrische Eigenschaften von  $SnSe_2$* . Helv. Phys. Acta., 1961, vol. 34, no 4, pp. 359–368.
14. Stergiou A.C., Rentzeperis P. *The Crystal Structure of Arsenic Selenide,  $As_2Se_3$* . Z. Kristallographie. 1985, vol. 173, pp. 185 – 191.
15. Gulay L.D., Daszkiewicz M., Ostapyuk T.A., Klymovych O.S., Zmiy O.F. *Monoclinic  $Cu_2Se_3Sn$* . Acta Cryst., 2010, vol. 66, pp. 158–160.
16. Takéuchi Y., Horiuchi H. *The application of the partial Patterson method and the thirteenfold hexagonal superstructure of  $Cu_7As_6Se_{13}$* . Z. Kristallographie, 1972, vol. 135, p. 93.