

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 γ_1 , ізоструктурної до $\gamma-In_2Se_3$ (пр. гр. $P6_1$) та фази γ_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 γ_1 , изоструктурной к $\gamma-In_2Se_3$ (пр. гр. $P6_1$) и фазы γ_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 γ_1 phase, isostructural for $\gamma-In_2Se_3$ (sp. gr. $P6_1$) and phase γ_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 , γ_1 , γ_2 . Тверді розчини γ_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 $P6_522$ 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 γ_1 може бути ізоструктурною до $\gamma-In_2Se_3$. Тверді розчини γ_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 γ_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 Ga_2Se_3 та In_2Se_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, CuK_α -випромінювання). Зйомка дифрактограми для складу $(\text{Ga}_{0,65}\text{In}_{0,35})_2\text{Se}_3$ проводилася на установці ДРОН 4-13, CuK_α -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.

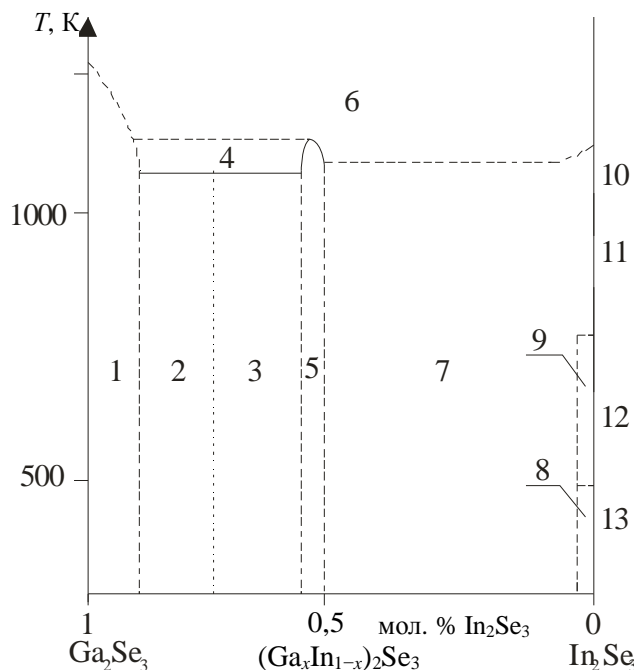


Рис. 1. Метастабільна діаграма стану системи Ga_2Se_3 – In_2Se_3 [15]: 1 - α - Ga_2Se_3 ; 2; 3 - α - Ga_2Se_3 + γ_2 ; 4 - α - Ga_2Se_3 + L; 5 - γ_2 + γ_1 ; 6 - L; 7 - γ_1 ; 8 - γ_1 + α - In_2Se_3 ; 9 - γ_1 + β - In_2Se_3 ; 10 - δ - In_2Se_3 ; 11 - γ - In_2Se_3 ; 12 - β - In_2Se_3 ; 13 - α - In_2Se_3

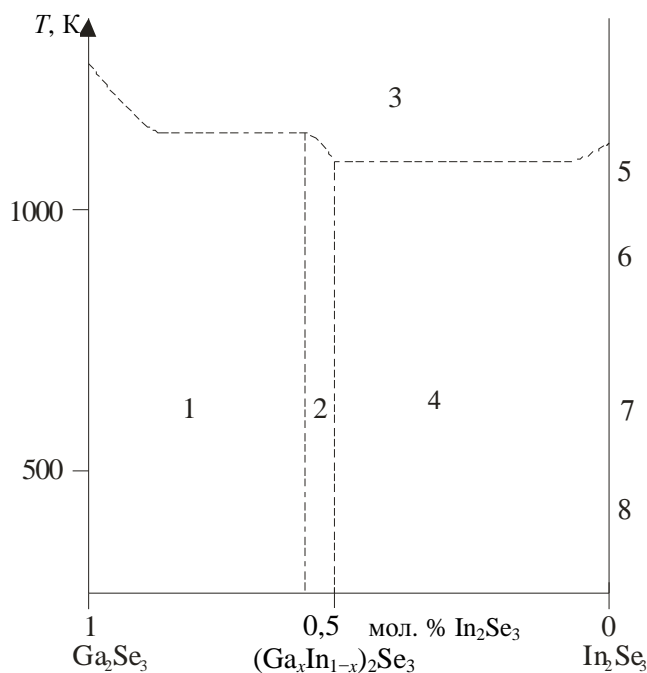
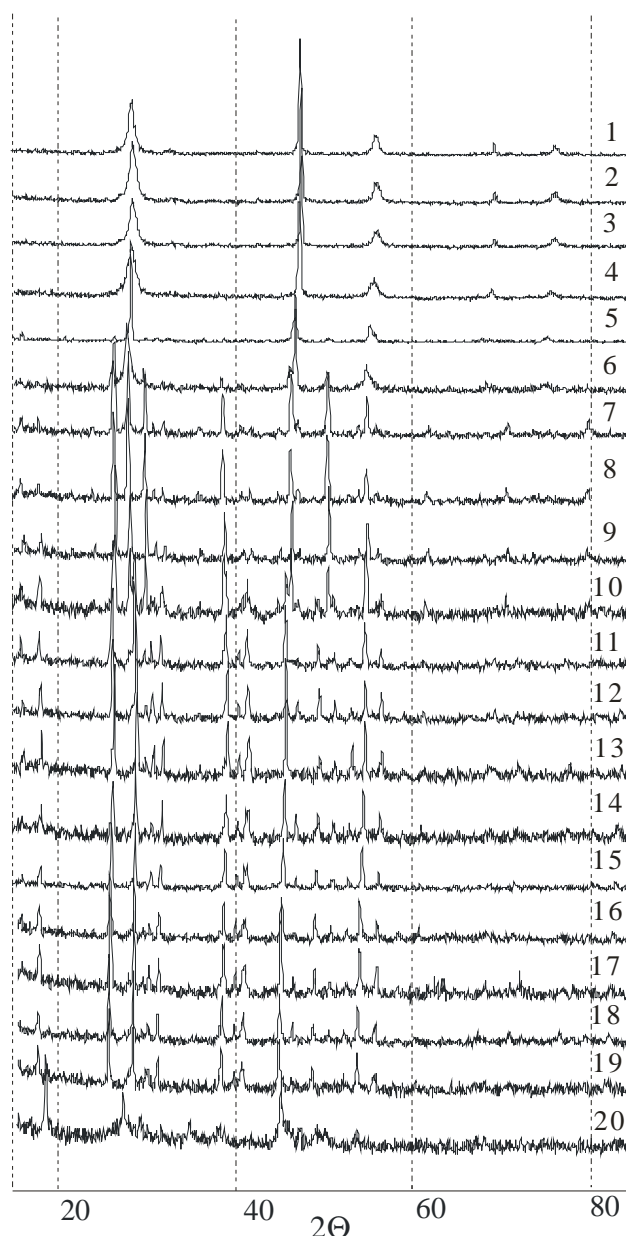


Рис. 2. Стабільна діаграма стану системи Ga_2Se_3 – In_2Se_3 [15]: 1 - α - Ga_2Se_3 ; 2 - α - Ga_2Se_3 + γ_1 ; 3 - L; 4 - γ_1 ; 5 - δ - In_2Se_3 ; 6 - γ - In_2Se_3 ; 7 - β - In_2Se_3 ; 8 - α - In_2Se_3

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 γ_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. % In_2Se_3 існує фаза γ_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 In_2Se_3 при 820 К отримується низькотемпературна α -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 – Ga_2Se_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 – In_2Se_3

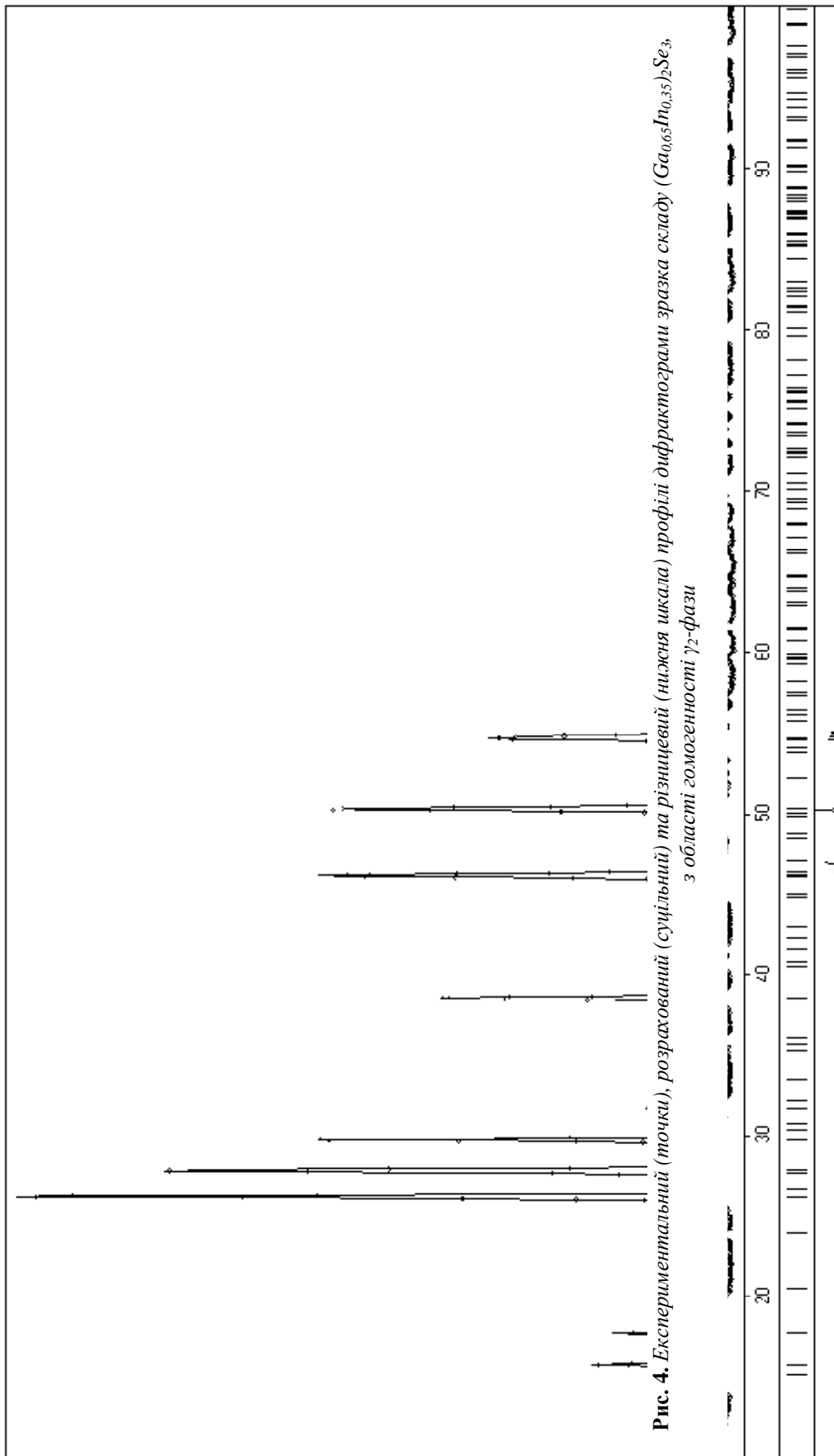


Рис. 4. Експериментальний (точки), розрахований (суцільний) та різницевий (нижня шкала) профілі дифрактограми зразка складу $(Ga_{0.65}In_{0.35})_2Se_3$ з області гомогенності γ_2 -фази

Таблиця 2

Результати уточнення кристалічної структури зразка складу $(\text{Ga}_{0,65}\text{In}_{0,35})_2\text{Se}_3$ з області існування фази γ_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 ³)	0,78169(7)
Кількість атомів у комірці	30,0
Розрахована густина (г/см ³)	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 γ_2

Атом	ПСТ	x/a	y/b	z/c	Зайнятість позицій	$V_{\text{ізог.}} \times 10^2$, нм ²
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 γ_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 γ_1 і γ_2 зазнають деякого, до 5 мол. %, зменшення. Область гомогенності Ga_2Se_3 збільшується до 22 % In_2Se_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 γ_1 -фази, ще додаткові рефлекси, які належать одній із модифікацій In_2Se_3 . Для чистого зразка In_2Se_3 отримано α -модифікацію, з домішками $\gamma\text{-In}_2\text{Se}_3$.

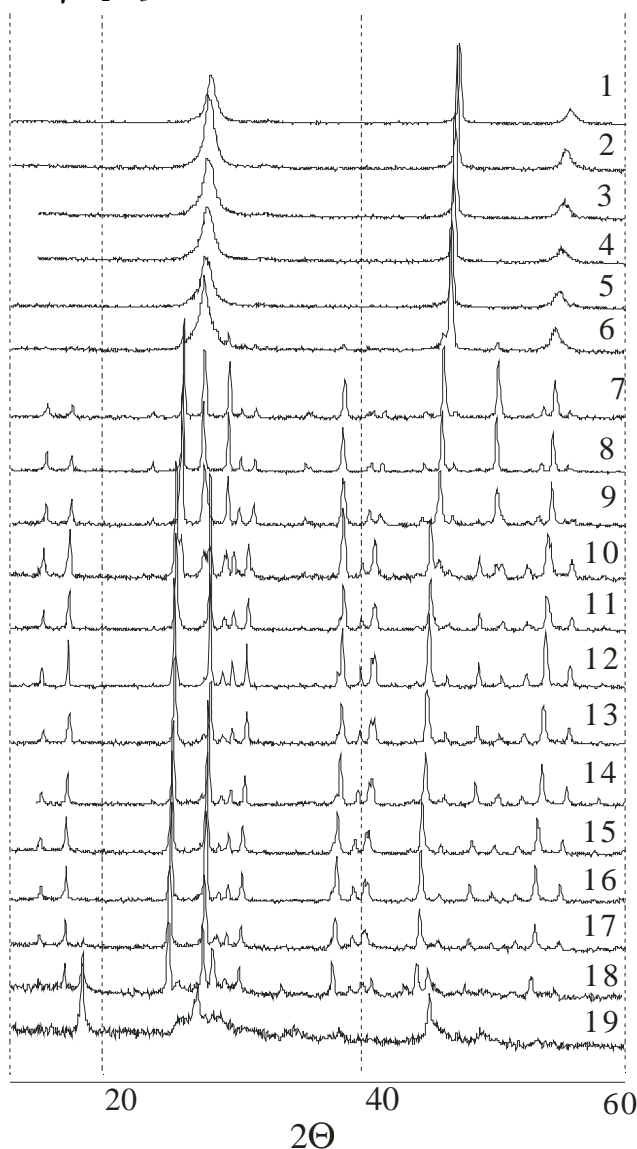


Рис. 5. Результати РФА зразків системи $\text{Ga}_2\text{Se}_3\text{-In}_2\text{Se}_3$, відпалених при 1110 К: 1 – $(\text{Ga}_{0,95}\text{In}_{0,05})_2\text{Se}_3$; 2 – $(\text{Ga}_{0,90}\text{In}_{0,10})_2\text{Se}_3$; 3 – $(\text{Ga}_{0,85}\text{In}_{0,15})_2\text{Se}_3$; 4 – $(\text{Ga}_{0,80}\text{In}_{0,20})_2\text{Se}_3$; 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 – In_2Se_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 α – тверді розчини на основі Ga_2Se_3 зі структурою сфалериту, γ_1 – фаза, існування якої встановлено за даними РФА, ізоструктурна до $\gamma\text{-In}_2\text{Se}_3$, та ε -тверді розчини на основі ε -модифікації In_2Se_3 . При температурі 1120 К у системі проходить твердофазне утворення γ_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. %. α -тверді розчини мають протяжність до 50 мол. % In_2Se_3 при температурі 1150 К, зі зниженням температури вони зменшуються і при температурі відпау становлять 17 мол. % In_2Se_3 . Фаза γ_1 має велику область існування, від 60 до 88 мол. % In_2Se_3 при температурі 1110 К, і збільшується до 97 мол. % In_2Se_3 при температурі 820 К. На нашу думку, γ_1 -фаза – це стабілізована присутністю катіонів Ga^{3+} γ -модифікація In_2Se_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 γ_1 -фази. Наявність двофазної області $\beta + \gamma_1$ зумовлене зниженням температури поліморфного перетворення γ - $\text{In}_2\text{Se}_3 \leftrightarrow \beta$ - In_2Se_3 за присутності катіонів Ga^{3+} , що для чистого In_2Se_3 відбувається при 923 К. При 1023 К проходить поліморфне перетворення ε - $\text{In}_2\text{Se}_3 \leftrightarrow \gamma$ - In_2Se_3 , що добре узгоджується з літературними даними [6]. Розчинність на основі ε - In_2Se_3 є незначною, до 5 мол. %, при температурі евтектичного процесу 1130 К.

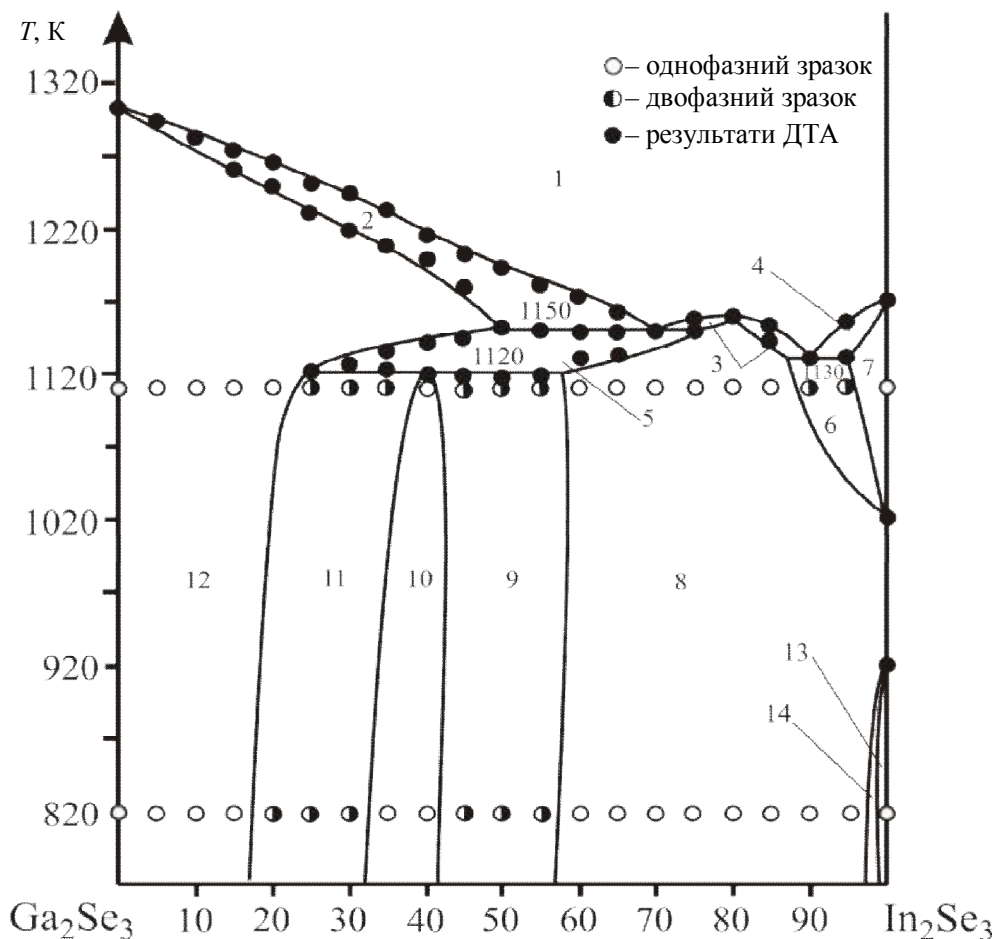


Рис. 6. Діаграма стану системи Ga_2Se_3 - In_2Se_3 : 1 - L; 2 - L + α ; 3 - L + γ_1 ; 4 - L + ε , 5 - α + γ_1 ; 6 - ε + γ_1 ; 7 - ε , 8 - γ_1 ; 9 - γ_1 + γ_2 ; 10 - γ_2 ; 11 - α + γ_2 ; 12 - α ; 13 - β ; 14 - γ_1 + β

Висновки. Характер взаємодії компонентів у системі Ga_2Se_3 - In_2Se_3 виявився досить складним, що зумовлено утворенням двох проміжних фаз γ_1 та γ_2 із широкими областями гомогенності, а також твердих розчинів на основі вихідних компонентів. Утворення проміжних фаз характерне для такого типу систем, наприклад Al_2Se_3 - In_2Se_3 (AlInSe_3) [18], Al_2S_3 - In_2S_3 (AlInS_3) [19], Ga_2S_3 - In_2S_3 (GaInS_3) [20], які, як правило, кристалізуються в гексагональній сингонії, пр. гр. $P6_1$ або $P6_5$. Для фаз, що утворюються в системі Ga_2S_3 - In_2S_3 , характерна більша різноманітність структур, що, очевидно, пояснюється різним впорядкуванням атомів Me в цих структурах.

Література

1. Hahn H. Ueber die Kristallstrukturen von Ga_2S_3 , Ga_2Se_3 und Ga_2Te_3 / H. Hahn, W. Klingler // Z. Anorg. Allg. Chem. – 1949. – Vol. 259. – P. 135.
2. Luebbers D. The crystal structure of beta- Ga_2Se_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, Ga_2Se_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 In_2Se_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 In_2Se_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 α - and β -Indium Selenide, In_2Se_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 In_2Se_3 / H. Hahn, G. Frank // Naturwiss. – 1957. – Vol. 44. – P. 533.
11. Pfitzner A. Redetermination of the crystal structure of γ - In_2Se_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 In_2Se_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 Ga_2Se_3 - In_2Se_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 γ - In_2Se_3 and γ_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 Al_2Se_3 – In_2Se_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 GaInS_3 and 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.