

УДК 536.42:548.3:546.56'289'22'23

**Т. А. Остап'юк** – аспірант кафедри загальної та неорганічної хімії Волинського національного університету імені Лесі Українки;

**О. Ф. Змій** – кандидат хімічних наук, доцент кафедри загальної та неорганічної хімії Волинського національного університету імені Лесі Українки;

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

## Фазові рівноваги у квазіпотрійній системі $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{GeSe}_2 - \text{Sb}_2\text{Se}_3$

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

Система  $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{GeSe}_2 - \text{Sb}_2\text{Se}_3$  досліджувалась методами рентгенофазового та диференційного термічного аналізу. Використовуючи отримані результати, побудовано діаграми фазових рівноваг трьох політермічних перерізів, які пересікають дану систему, та ізотермічний переріз системи  $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{GeSe}_2 - \text{Sb}_2\text{Se}_3$  при 620 К. Установлено, що переріз  $\text{Cu}_2\text{GeSe}_3 - \text{Sb}_2\text{Se}_3$  є квазібінарною системою евтектичного типу з координатами нонваріантної точки 73 мол. %  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  і 27 мол. %  $\text{Cu}_2\text{GeSe}_3$ ,  $T_E = 779$  К. Нових тетрарних та тернарних фаз у цій системі не виявлено.

**Ключові слова:** ізотермічний переріз, квазібінарна система, політермічний переріз, нонваріантна точка.

**Остап'юк Т. А., Змій О. Ф., Олексюк І. Д. Фазовые равновесия в квазитройной системе  $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{GeSe}_2 - \text{Sb}_2\text{Se}_3$ .** Система  $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{GeSe}_2 - \text{Sb}_2\text{Se}_3$  исследовалась методами рентгенофазового и дифференциального термического анализов. Используя полученные результаты, построены диаграммы фазовых равновесий трех политермических сечений, которые пересекают данную систему, и изотермическое сечение системы  $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{GeSe}_2 - \text{Sb}_2\text{Se}_3$  при 620 К. Установлено, что сечение  $\text{Cu}_2\text{GeSe}_3 - \text{Sb}_2\text{Se}_3$  есть квазибинарной системой евтектического типа с координатами нонвариантной точки 73 мол. %  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  и 27 мол. %  $\text{Cu}_2\text{GeSe}_3$ ,  $T_E = 779$  К. Новых тетрарных и тернарных фаз в данной система не найдено.

**Ключевые слова:** изотермическое сечение, квазибинарная система, политермическое сечение, нонвариантная точка.

**Ostap'yuk T. A., Zmiy O. F., Olekseyuk I. D. Phase Equilibria in the Quasy-ternary  $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{GeSe}_2 - \text{Sb}_2\text{Se}_3$  System.** The  $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{GeSe}_2 - \text{Sb}_2\text{Se}_3$  system was investigated using X-ray phase and differential thermal analysis methods. Phase equilibria diagrams was built for the three polythermal sections, which are crossing present system and an isothermal section of  $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{GeSe}_2 - \text{Sb}_2\text{Se}_3$  at 620 K. It was determined that the  $\text{Cu}_2\text{GeSe}_3 - \text{Sb}_2\text{Se}_3$  section is the quasy-binary system of eutectic type with an invariant point at 73 mol. %  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  and 27 mol. %  $\text{Cu}_2\text{GeSe}_3$ ,  $T_E$  is 779 K. No new ternary and quaternary compounds were found in this system.

**Key words:** isothermal section, quasy-binary system, polythermal sections, an invariant point.

**Постановка наукової проблеми та її значення. Аналіз останніх досліджень із цієї проблеми.** Бінарні сполуки  $\text{Cu}_2\text{Se}$ ,  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  та  $\text{GeSe}_2$  мають конгруентний характер плавлення при температурах 1421 К [1; 2], 863 К [3] та 1015 К [4] відповідно і можуть бути вихідними компонентами квазіпотрійної системи  $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{GeSe}_2 - \text{Sb}_2\text{Se}_3$ . Система  $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{GeSe}_2$  досліджувалась у роботах [5–11]. За даними [8] виявлено дві сполуки:  $\text{Cu}_2\text{GeSe}_3$  та  $\text{Cu}_8\text{GeSe}_6$ , які плавляться інконгруентно при 1037 К і 1083 К відповідно. Сполуці  $\text{Cu}_8\text{GeSe}_6$  при 383 К та 968–933 К [10] властиві поліморфні перетворення, а сполука  $\text{Cu}_2\text{GeSe}_3$  має поліморфізм при 893 К і плавиться конгруентно при 1056 К [9]. Дослідження, що проводилися на нашій кафедрі, підтвердили конгруентний характер плавлення сполуки  $\text{Cu}_2\text{GeSe}_3$  [12]. Система  $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{Sb}_2\text{Se}_3$  характеризується утворення двох проміжних сполук:  $\text{CuSbSe}_2$  з конгруентним характером плавлення при 765 К та  $\text{Cu}_3\text{SbSe}_3$  із інконгруентним характером плавлення при 808 К [13–15]. На основі високотемпературної модифікації  $\text{Cu}_2\text{Se}$  та  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  утворюються обмежені області гомогенності, які нижче температури 620 К є незначними. Система  $\text{GeSe}_2 - \text{Sb}_2\text{Se}_3$  досліджувалась у роботах [16; 17]. Автори стверджують, що ця система є евтектичного типу без утворення проміжних сполук із практично повною відсутністю розчинності на основі вихідних компонентів. Координати евтектичної точки: 58 %  $\text{GeSe}_2$ ,  $T_E = 757$  К [17].

**Матеріали і методи.** Для встановлення взаємодій між компонентами у квазіпотрійній системі  $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{GeSe}_2 - \text{Sb}_2\text{Se}_3$  синтезовано 76 зразків. Усі зразки виготовляли з високочистих простих речовин (Se – 99,999 мас. %; Ge – 99,999 мас. %; Cu – 99,99 мас. %; Sb – 99,99 мас. %). Синтез здійсню-

вали прямим однотоптурним методом у кварцових вакуумованих ампулах. Максимальна температура синтезу – 1370 К. Гомогенізуючий відпал проводили при 620 К протягом 600 год. Від цієї температури зразки гартувалися у воді кімнатної температури.

Зразки досліджували рентгенофазовим і диференційно-термічним методами аналізу.

**Вклад основного матеріалу й обґрунтування отриманих результатів дослідження.** Переріз  $\text{Cu}_2\text{GeSe}_3 - \text{Sb}_2\text{Se}_3$  досліджувався на 14 зразках, синтезованих вищеописаним методом. Рентгенофазовий аналіз показав, що однофазними є зразки, яким відповідають вихідні сполуки  $\text{Cu}_2\text{GeSe}_3$  та  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$ , а дифрактограми всіх інших зразків містять рефлекси двох фаз. Склади зразків та температури термічних ефектів перерізу наведено у табл. 1.

Таблиця 1

Склади та температури термічних ефектів зразків перерізу  $\text{Cu}_2\text{GeSe}_3 - \text{Sb}_2\text{Se}_3$

Склад зразка, мол. %	Термічні ефекти, К
100 % $\text{Sb}_2\text{Se}_3$	873
10 % $\text{Cu}_2\text{GeSe}_3 - 90$ % $\text{Sb}_2\text{Se}_3$	779, 827
15 % $\text{Cu}_2\text{GeSe}_3 - 85$ % $\text{Sb}_2\text{Se}_3$	779, 805
20 % $\text{Cu}_2\text{GeSe}_3 - 80$ % $\text{Sb}_2\text{Se}_3$	779, 791
30 % $\text{Cu}_2\text{GeSe}_3 - 70$ % $\text{Sb}_2\text{Se}_3$	783, 785
40 % $\text{Cu}_2\text{GeSe}_3 - 60$ % $\text{Sb}_2\text{Se}_3$	787, 863
50 % $\text{Cu}_2\text{GeSe}_3 - 50$ % $\text{Sb}_2\text{Se}_3$	781, 899
60 % $\text{Cu}_2\text{GeSe}_3 - 40$ % $\text{Sb}_2\text{Se}_3$	779, 923, 935
70 % $\text{Cu}_2\text{GeSe}_3 - 30$ % $\text{Sb}_2\text{Se}_3$	779, 923, 971
80 % $\text{Cu}_2\text{GeSe}_3 - 20$ % $\text{Sb}_2\text{Se}_3$	781, 993
90 % $\text{Cu}_2\text{GeSe}_3 - 10$ % $\text{Sb}_2\text{Se}_3$	777, 1027
95 % $\text{Cu}_2\text{GeSe}_3 - 5$ % $\text{Sb}_2\text{Se}_3$	777, 1035
100 % $\text{Cu}_2\text{GeSe}_3$	1055

За результатами досліджень побудовано діаграму стану системи (рис. 1). Як видно з рисунка, діаграма евтектичного типу з незначною розчинністю на основі вихідних компонентів.

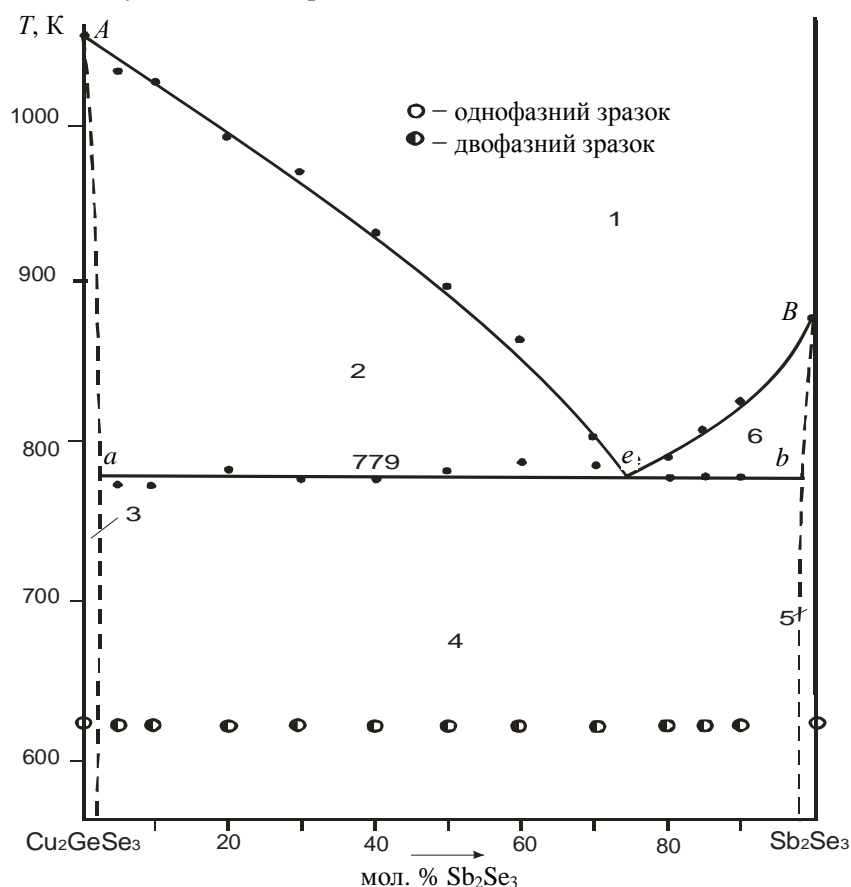


Рис. 1. Діаграма стану системи  $\text{Cu}_2\text{GeSe}_3 - \text{Sb}_2\text{Se}_3$ : 1 – L; 2 – L +  $\alpha$ ; 3 –  $\alpha$ ; 4 –  $\alpha + \beta$ ; 5 –  $\beta$ ; 6 – L +  $\beta$

Ліквідус системи складається з двох кривих первинної кристалізації компонента  $\text{Cu}_2\text{GeSe}_3$  (крива  $Ae$ ) та первинної кристалізації компонента  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  (крива  $Be$ ). Солідус системи складають лінії:  $Aa$ ,  $av$ ,  $vB$ . Координати евтектичної точки 73 мол. %  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  і 27 мол. %  $\text{Cu}_2\text{GeSe}_3$ ,  $T_E = 779$  К.

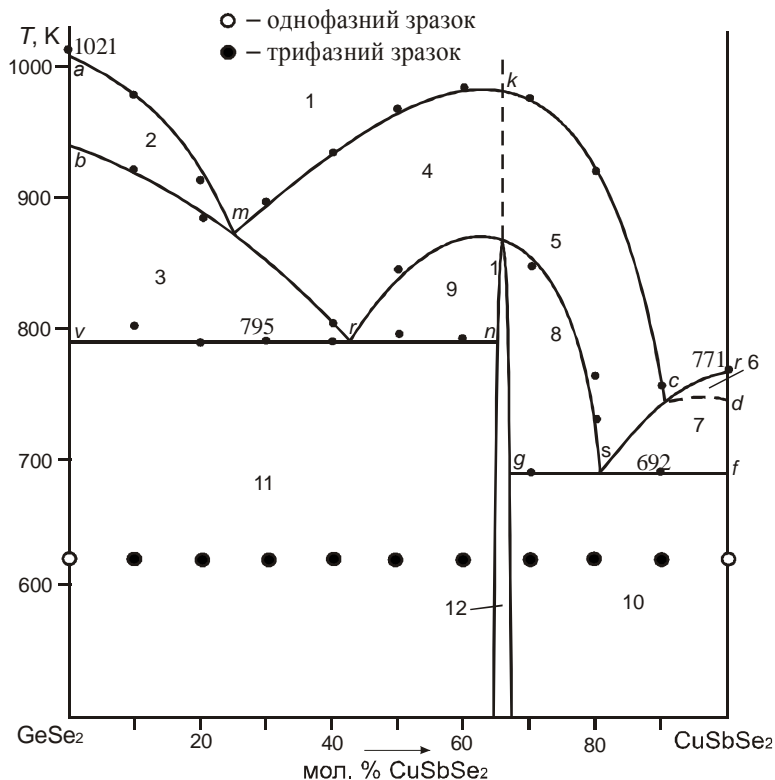
Для дослідження перерізу  $\text{CuSbSe}_2 - \text{GeSe}_2$  синтезовано 11 зразків складом через 10 мол. % описаним вище методом. На всіх дифрактограмах, крім вихідних сполук, присутні рефлекси трьох фаз. На зразках із вмістом  $\text{GeSe}_2$  40 мол. % і більше присутні фази  $\text{GeSe}_2$ ,  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  та  $\text{Cu}_2\text{GeSe}_3$ ; на зразках із вмістом  $\text{GeSe}_2$  менше 40 мол. % присутні фази  $\text{Cu}_2\text{GeSe}_3$ ,  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$ ,  $\text{CuSbSe}_2$ . У табл. 2 наведено склади та температури термічних ефектів зразків цього перерізу.

Таблиця 2

Склади та температури термічних ефектів зразків перерізу  $\text{CuSbSe}_2 - \text{GeSe}_2$ 

Склад, мол. %	Термічні ефекти, К
100 % $\text{GeSe}_2$	1021
90 % $\text{GeSe}_2 - 10$ % $\text{CuSbSe}_2$	801, 923, 981
80 % $\text{GeSe}_2 - 20$ % $\text{CuSbSe}_2$	795, 889, 911
70 % $\text{GeSe}_2 - 30$ % $\text{CuSbSe}_2$	896, 910
60 % $\text{GeSe}_2 - 40$ % $\text{CuSbSe}_2$	794, 811
50 % $\text{GeSe}_2 - 50$ % $\text{CuSbSe}_2$	801, 860, 961
40 % $\text{GeSe}_2 - 60$ % $\text{CuSbSe}_2$	795, 989
30 % $\text{GeSe}_2 - 70$ % $\text{CuSbSe}_2$	692, 849, 952
20 % $\text{GeSe}_2 - 80$ % $\text{CuSbSe}_2$	730, 761, 890
10 % $\text{GeSe}_2 - 90$ % $\text{CuSbSe}_2$	692, 757
100 % $\text{CuSbSe}_2$	771

За результатами диференційно-термічного та рентгенофазового аналізів побудовано діаграму фазових рівноваг перерізу  $\text{CuSbSe}_2 - \text{GeSe}_2$  (рис. 2).



**Рис. 2.** Політермічний переріз  $\text{CuSbSe}_2 - \text{GeSe}_2$ : 1 –  $L$ ; 2 –  $L + \text{GeSe}_2$ ; 3 –  $L + \text{Cu}_2\text{GeSe}_3 + \text{GeSe}_2$ ; 4, 5 –  $L + \text{Cu}_2\text{GeSe}_3$ ; 6 –  $L + \text{CuSbSe}_2$ ; 7 –  $L + \text{Cu}_2\text{GeSe}_3 + \text{CuSbSe}_2$ ; 8, 9 –  $L + \text{Cu}_2\text{GeSe}_3 + \text{Sb}_2\text{Se}_3$ ; 10 –  $\text{Cu}_2\text{GeSe}_3 + \text{Sb}_2\text{Se}_3 + \text{CuSbSe}_2$ ; 11 –  $\text{GeSe}_2 + \text{Sb}_2\text{Se}_3 + \text{Cu}_2\text{GeSe}_3$ ; 12 –  $\text{Cu}_2\text{GeSe}_3 + \text{Sb}_2\text{Se}_3$

Ліквідус даного перерізу обмежує поля первинної кристалізації фаз  $\text{CuSbSe}_2$  (крива  $rc$ ),  $\text{Cu}_2\text{GeSe}_3$  (криві  $ck$  і  $km$ ) та  $\text{GeSe}_2$  (крива  $am$ ). Поля 3, 7, 8, 9 є полями вторинної (сумісної) кристалізації фаз:  $L + \text{Cu}_2\text{GeSe}_3 + \text{GeSe}_2$ ;  $L + \text{Cu}_2\text{GeSe}_3 + \text{CuSbSe}_2$ ; 8, 9 –  $L + \text{Cu}_2\text{GeSe}_3 + \text{Sb}_2\text{Se}_3$  відповідно. Горизонталь  $fg$  відповідає початку третинної кристалізації  $\text{Cu}_2\text{GeSe}_3 + \text{CuSbSe}_2 + \text{Sb}_2\text{Se}_3$ , горизонталь  $vn$  відповідає початку третинної кристалізації  $\text{Sb}_2\text{Se}_3 + \text{Cu}_2\text{GeSe}_3 + \text{GeSe}_2$ .

Для дослідження перерізу  $\text{Cu}_2\text{GeSe}_3 - \text{“GeSb}_2\text{Se}_5\text{”}$  синтезовано 11 зразків описаним вище методом. Рентгенофазовий аналіз показав, що однофазним є лише зразок, який відповідає вихідній сполуці  $\text{Cu}_2\text{GeSe}_3$ . Зразок, що відповідає складу  $\text{“GeSb}_2\text{Se}_5\text{”}$ , є двофазним:  $\text{GeSe}_2 + \text{Sb}_2\text{Se}_3$ , а всі інші зразки – трифазними:  $\text{GeSe}_2 + \text{Sb}_2\text{Se}_3 + \text{Cu}_2\text{GeSe}_3$ . За результатами диференційного термічного (табл. 3) та рентгенофазового аналізів побудовано політермічний переріз  $\text{“GeSb}_2\text{Se}_5\text{”} - \text{Cu}_2\text{GeSe}_3$  (рис. 3).

Таблиця 3

Склади та температури термічних ефектів зразків перерізу  $\text{“GeSb}_2\text{Se}_5\text{”} - \text{Cu}_2\text{GeSe}_3$

Склад, мол. %	Термічні ефекти, К
100 % $\text{“GeSb}_2\text{Se}_5\text{”}$	745, 805
10 % $\text{“GeSb}_2\text{Se}_5\text{”} - 90\%$ $\text{Cu}_2\text{GeSe}_3$	747, 780, 802
20 % $\text{“GeSb}_2\text{Se}_5\text{”} - 80\%$ $\text{Cu}_2\text{GeSe}_3$	745, 770
30 % $\text{“GeSb}_2\text{Se}_5\text{”} - 70\%$ $\text{Cu}_2\text{GeSe}_3$	742, 783, 825
40 % $\text{“GeSb}_2\text{Se}_5\text{”} - 60\%$ $\text{Cu}_2\text{GeSe}_3$	743, 829, 860
50 % $\text{“GeSb}_2\text{Se}_5\text{”} - 50\%$ $\text{Cu}_2\text{GeSe}_3$	743, 869, 961
60 % $\text{“GeSb}_2\text{Se}_5\text{”} - 40\%$ $\text{Cu}_2\text{GeSe}_3$	735, 903, 942
70 % $\text{“GeSb}_2\text{Se}_5\text{”} - 30\%$ $\text{Cu}_2\text{GeSe}_3$	739, 933, 1003
80 % $\text{“GeSb}_2\text{Se}_5\text{”} - 20\%$ $\text{Cu}_2\text{GeSe}_3$	747, 942, 1039
90 % $\text{“GeSb}_2\text{Se}_5\text{”} - 10\%$ $\text{Cu}_2\text{GeSe}_3$	749, 985, 1046
100 % $\text{Cu}_2\text{GeSe}_3$	1053

Із рис. 3 видно, що ліквідус перерізу складається з двох кривих первинної кристалізації фаз: крива  $hc$ , на якій починають випадати кристали  $\text{Cu}_2\text{GeSe}_3$ , та  $ac$ , що відповідає первинній кристалізації фази  $\text{GeSe}_2$ . Поле  $fcgk$  відповідає вторинній кристалізації  $L + \text{Cu}_2\text{GeSe}_3 + \text{GeSe}_2$ , а поле  $gbd$  – вторинній кристалізації  $L + \text{GeSe}_2 + \text{Sb}_2\text{Se}_3$ .

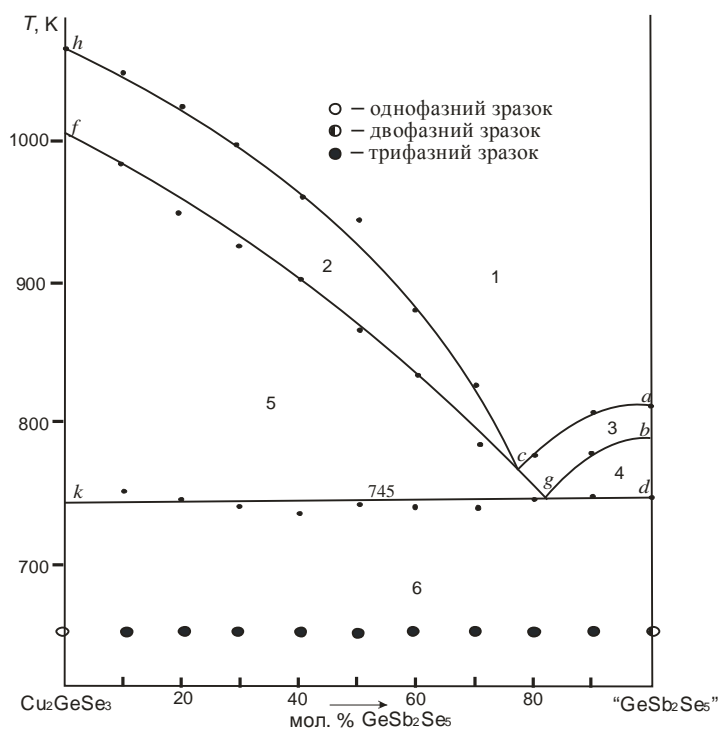


Рис. 3. Політермічний переріз  $\text{Cu}_2\text{GeSe}_3 - \text{“GeSb}_2\text{Se}_5\text{”}$ : 1 –  $L$ ; 2 –  $L + \text{Cu}_2\text{GeSe}_3$ ; 3 –  $L + \text{GeSe}_2$ ; 4 –  $L + \text{GeSe}_2 + \text{Sb}_2\text{Se}_3$ ; 5 –  $L + \text{Cu}_2\text{GeSe}_3 + \text{GeSe}_2$ ; 6 –  $\text{Cu}_2\text{GeSe}_3 + \text{GeSe}_2 + \text{Sb}_2\text{Se}_3$

Точка *c* відповідає перетину досліджуванім перерізом моноваріантної кривої. Горизонталь *kd* при 745 К відповідає перетину досліджуванім перерізом евтектичної площини, на якій завершується процес кристалізації:  $L \leftrightarrow \text{Cu}_2\text{GeSe}_3 + \text{GeSe}_2 + \text{Sb}_2\text{Se}_3$ .

Результати досліджень 76 зразків методом РФА дають можливість побудувати ізотермічний переріз діаграми фазових рівноваг системи  $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{GeSe}_2 - \text{Sb}_2\text{Se}_3$  при температурі 620 К (рис. 4).

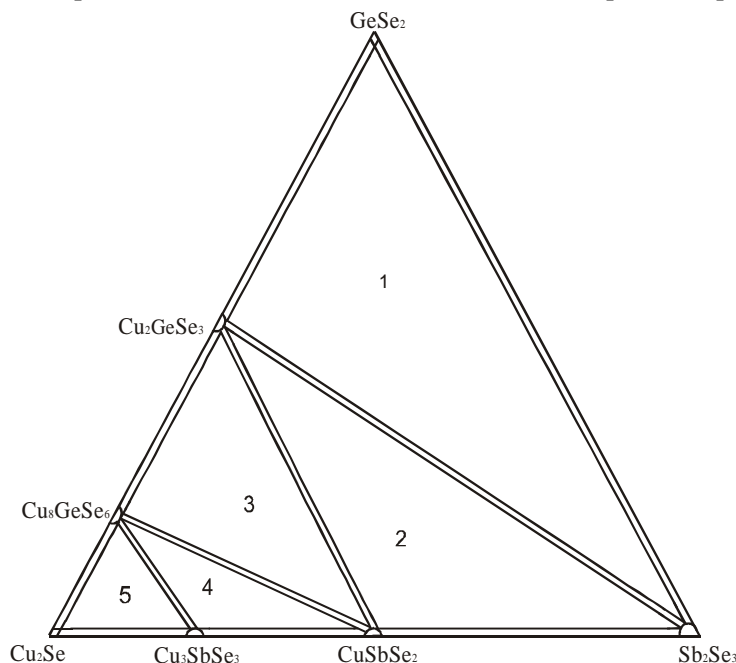


Рис. 4. Ізотермічний переріз системи  $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{SnSe}_2 - \text{Sb}_2\text{Se}_3$  при 620 К

Як видно з рис. 4, при 620 К у системі існує чотири подвійні рівноваги, які триангулюють систему у твердому стані на п'ять полів трифазних рівноваг:  $\text{GeSe}_2 - \text{Sb}_2\text{Se}_3 - \text{Cu}_2\text{GeSe}_3$  (поле 1);  $\text{Cu}_2\text{GeSe}_3 - \text{Sb}_2\text{Se}_3 - \text{CuSbSe}_2$  (поле 2);  $\text{Cu}_2\text{GeSe}_3 - \text{CuSbSe}_2 - \text{Cu}_8\text{GeSe}_6$  (поле 3);  $\text{Cu}_8\text{GeSe}_6 - \text{Cu}_3\text{SbSe}_3 - \text{CuSbSe}_2$  (поле 4);  $\text{Cu}_8\text{GeSe}_6 - \text{Cu}_3\text{SbSe}_3 - \text{Cu}_2\text{Se}$  (поле 5).

**Висновки.** Методами диференційного термічного та рентгенофазового аналізів побудовано діаграму стану квазіподвійної системи  $\text{Sb}_2\text{Se}_3 - \text{Cu}_2\text{GeSe}_3$ , політермічні перерізи  $\text{Cu}_2\text{GeSe}_3 - \text{“GeSb}_2\text{Se}_3\text{”}$  та  $\text{CuSbSe}_2 - \text{GeSe}_2$ . Побудовано ізотермічний переріз квазіпотрійної системи  $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{SnSe}_2 - \text{Sb}_2\text{Se}_3$  при 620 К. Тетрарних фаз у досліджуваній системі не виявлено.

#### Література

1. Глазов В. М. Фазовые равновесия в системе  $\text{Cu} - \text{Se}$  / В. М. Глазов, А. С. Пашинкин, В. А. Федоров // Неорган. материалы. – 2000. – Т. 35, № 7. – С. 775–787.
2. Некоторые свойства  $\text{Cu}_{2-x}\text{Se}$  / [Г. П. Сорокин, Г. З. Идриган, Л. В. Дергач и др.] // Неорган. материалы. – 1974. – Т. 10, № 6. – С. 969–974.
3. Полупроводниковые халькогениды и сплавы на их основе / [Н. Х. Абрикосов, В. Ф. Банкаина и др.]. – М.: Наука, 1977. – С. 220.
4. Gokhale A. B. The  $\text{Ge} - \text{Se}$  (germanium-selenium) system / A. B. Gokhale, R. Abbaschian // Bull. Alloy. Phase Diagr. – 1990. – Vol. 11, № 3. – P. 257–263.
5. Rivet J. Sur un groupe de composés ternaires a structure tetraedrique / J. Rivet, J. Flahaut, P. Laruele // C. r. Acad. Sci. – 1969. – Vol. 257, № 1. – P. 161–164.
6. Rivet J. Contribution a l'etude de quelques combinaisons tetraires sulfurees, seleniees ou tellurees du cuivre avec les elements du groupe IV / J. Rivet // Ann. Chim. – 1965. – Vol. 10, № 5–6. – P. 243–270.
7. Бергер Л. И. Тройные алмазоподобные полупроводники / Л. И. Бергер, В. Д. Прочухан. – М.: Металлургия, 1968. – С. 151.
8. Carcaly C. Description du systeme  $\text{GeSe}_2 - \text{Cu}_2\text{Se}$ . Transitionu de phases du compose  $\text{Cu}_8\text{GeSe}_6$  / C. Carcaly, N. Chezean, J. Rivet, J. Flahaut // Bull. Soc. Chim. Franse. – 1973. – № 4. – P. 1192–1195.
9. Золотова Т. В. Исследование фазового равновесия в системах  $\text{Cu} - \text{Ge}(\text{Sn}) - \text{Se}$  по разрезам  $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{Ge}(\text{Sn})\text{Se}_2$  / Т. В. Золотова, Ю. А. Карагодин // Сб. науч. тр. по проблемам микроэлектроники. Вып. XXI. – М.: МИЭТ, 1975. – С. 59–61.

10. Рогачова Е. П. Исследование системы  $\text{GeSe}_2 - \text{Cu}_2\text{Se}$  / Е. П. Рогачова, А. Н. Мелихова, Н. М. Панасенко // Изв. АН СССР. Неорганич. материалы. – 1975. – Т. 11, № 5. – С. 839–843.
11. Scharma B. B. Stability of the tetrahedral phase in  $\text{Cu} - \text{Ge} - \text{Se}$  system / B. B. Scharma, H. Singh // Journal Solid State Chem. – 1974. – Vol. 11, № 14. – P. 285–293.
12. Квазіпотрійні халькогенідні системи. Т. 1 / [І. Д. Олексюк, О. В. Парасюк, Л. В. Піскач та ін.]. – Луцьк : РВВ “Вежа” Волин. держ. ун-ту ім. Лесі Українки, 1999. – 168 с.
13. Бабанлы Н. Б. Фазовые равновесия и термодинамические свойства систем  $\text{Cu} - \text{Ge} (\text{Sb})$ -халькоген : автореф. дис. на соискание ученой степени канд. хим. наук / Н. Б. Бабанлы. – Баку, 1991. – 23 с.
14. Диаграмма состояния системы  $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{Sb}_2\text{Se}_3$  в области соединения  $\text{CuSbSe}_2$  / [М. И. Головей, В. И. Ткаченко, М. Ю. Риган, И. П. Стасюк] // Неорганич. материалы. – 1990. – Т. 26, № 5. – С. 933–934.
15. Олексюк І. Д. Ізотермічні перетини систем  $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{In}_2\text{Se}_3 - \{\text{Sb}, \text{Bi}\}_2\text{Se}_3$  при 673 К / І. Д. Олексюк, О. Є. Жбанков // Наук. вісн. ВДУ ім. Лесі Українки. – 2006. – № 4. – С. 73.
16. Dra Maria Tereza Mora Aznar. Estudio de los mecanismos de cristalización primaria y eutectica de aleaciones del sistema  $\text{GeSe}_2 - \text{Sb}_2\text{Se}_3$  / Dra Maria Tereza Mora Aznar // Para optar al grado de Doktor en Fisika. – Bellaterra, 1998. – Diciembre.
17. Блецкан Д. И. Кристаллические и стеклообразные халькогениды Si, Ge, Sn и сплавы на их основе / Д. И. Блецкан. – Ужгород : [б. и.], 2004.

Статтю подано до редколегії  
24.11.2009 р.