

УДК 546.22/.68

**І. А. Іващенко** – кандидат хімічних наук, старший викладач 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. Олексеюк** – доктор хімічних наук, професор, завідувач кафедри загальної та неорганічної хімії Волинського національного університету імені Лесі Українки

### Ізотермічний переріз системи $\text{Ag}_2\text{Se}-\text{CdSe}-\text{In}_2\text{Se}_3$ при 820 К

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

Методами рентгенофазового, мікроструктурного аналізів та вимірюванням мікротвердості досліджено квазіпотрійну систему  $\text{Ag}_2\text{Se}-\text{CdSe}-\text{In}_2\text{Se}_3$ . За результатами досліджень та літературними даними побудовано ізотермічний переріз при 820 К. Встановлено існування тетрарної сполуки  $\text{Ag}_{0,4}\text{Cd}_{0,4}\text{In}_{6,3}\text{Se}_{10}$ .

**Ключові слова:** рентгенофазовий аналіз, ізотермічний переріз,  $\text{Ag}_2\text{Se}-\text{CdSe}-\text{In}_2\text{Se}_3$ .

**Іващенко І. А., Змій О. Ф., Олексеюк І. Д. Изотермическое сечение системы  $\text{Ag}_2\text{Se}-\text{CdSe}-\text{In}_2\text{Se}_3$  при 820 К.** Методами рентгенофазового, мікроструктурного аналізів та вимірюванням мікротвердості досліджено квазіпотрійну систему  $\text{Ag}_2\text{Se}-\text{CdSe}-\text{In}_2\text{Se}_3$ . За результатами досліджень та літературними даними побудовано ізотермічне сечення при 820 К. Установлено існування тетрарного сполучення  $\text{Ag}_{0,4}\text{Cd}_{0,4}\text{In}_{6,3}\text{Se}_{10}$ .

**Ключевые слова:** рентгенофазовий аналіз, ізотермічне сечення,  $\text{Ag}_2\text{Se}-\text{CdSe}-\text{In}_2\text{Se}_3$ .

**Ivashchenko I. A., Zmiv O. F., Olekseyuk I. D. The Isothermal Section of  $\text{Ag}_2\text{Se}-\text{CdSe}-\text{In}_2\text{Se}_3$  System at 820 K.** The quasi-ternary system  $\text{Ag}_2\text{Se}-\text{CdSe}-\text{In}_2\text{Se}_3$  was investigated by XRD and microstructure analysis and microhardness measurements. The isothermal section at 820 K was constructed from the investigation results and literature data. The existence of a quaternary compound  $\text{Ag}_{0,4}\text{Cd}_{0,4}\text{In}_{6,3}\text{Se}_{10}$  was established.

**Key words:** X-ray phase analysis, isothermal section,  $\text{Ag}_2\text{Se}-\text{CdSe}-\text{In}_2\text{Se}_3$ .

#### Постановка наукової проблеми та її значення. Аналіз останніх досліджень із цієї проблеми.

Система  $\text{Ag}_2\text{Se}-\text{CdSe}-\text{In}_2\text{Se}_3$  належить до групи систем  $A^I_2X - B^{II}X - C^{III}_2X_3$ , ( $A^I - \text{Cu, Ag, Au}$ ;  $B^{II} - \text{Zn, Cd, Hg}$ ;  $C^{III} - \text{Al, Ga, In}$ ;  $X - \text{S, Se, Te}$ ), компонентами яких є бінарні сполуки, що мають напівпровідникові властивості, і в яких утворюються тернарні  $A^I C^{III}_2 X_2$ ,  $B^{II} C^{III}_2 X_4$  та тетрарні  $A^I B^{II}_2 C^{III}_2 X_4$  сполуки. При систематичному вивченні квазіпотрійних систем  $\text{Cu}_2\text{Se}-\text{HgSe}-\text{In}_2\text{Se}_3$  [1],  $\text{Ag}_2\text{Se}-\text{CdSe}-\text{Ga}_2\text{Se}_3$  [2],  $\text{Cu}_2\text{Se}-\text{CdSe}-\text{In}_2\text{Se}_3$  [3; 4] зафіксовано утворення твердих розчинів великої протяжності на основі бінарних, тернарних і тетрарних сполук. У роботах [1; 4] зазначалося, що в багатій на  $\text{In}_2\text{Se}_3$  частинах систем  $\text{Cu}_2\text{Se}-\text{HgSe}-\text{In}_2\text{Se}_3$ ,  $\text{Cu}_2\text{Se}-\text{CdSe}-\text{In}_2\text{Se}_3$  утворюються нові тетрарні сполуки з шаруватою структурою  $\sim\text{Cu}_{1,4}\text{HgIn}_{16,6}\text{Se}_{26,6}$ ,  $\text{Cu}_{0,6}\text{Cd}_{0,7}\text{In}_6\text{Se}_{10}$ . В інших системах існування подібних сполук або не було зафіксовано, або, як і в системі  $\text{Ag}_2\text{Se}-\text{CdSe}-\text{In}_2\text{Se}_3$ , це питання не вивчалось зовсім. Тому її вивчення у повному концентраційному інтервалі є цікавим, як з точки зору встановлення меж твердих розчинів, так і виявлення нових тетрарних фаз.

Літературні дані стосовно обмежувачих квазіподвійних систем  $\text{Ag}_2\text{Se}-\text{CdSe}$ ,  $\text{Ag}_2\text{Se}-\text{In}_2\text{Se}_3$ ,  $\text{CdSe}-\text{In}_2\text{Se}_3$  зведено в табл. 1. Попередньо нами досліджені перерізи  $\text{AgInSe}_2-\text{CdSe}$  [16] та  $\text{AgIn}_5\text{Se}_8-\text{CdIn}_2\text{Se}_4$  [17]. Переріз  $\text{AgInSe}_2-\text{CdSe}$  виявився квазібінарною системою (рис. 1), з обмеженою розчинністю компонентів у твердому стані. Між  $\alpha$ - та  $\gamma$ -твердими розчинами ( $\alpha$ -тверді розчини на основі високотемпературної (ВТ) модифікації  $\text{AgInSe}_2$ ,  $\gamma$ -тверді розчини на основі вюртцитної ВТ модифікації  $\text{CdSe}$ ) відбувається евтектична взаємодія  $L \Leftrightarrow \alpha + \gamma$ , координати нонваріантної точки 10 мол. %  $\text{CdSe}$ , 1025 К. При евтектичній температурі  $\gamma$ -тверді розчини сягають 70 мол. %  $\text{AgInSe}_2$ , зі зниженням температури розчинність різко зменшується і при температурі відпау становить 43 мол. %  $\text{AgInSe}_2$ . Протяжність  $\alpha$ -твердих розчинів при евтектичній температурі становить 5 мол. %  $\text{CdSe}$  і з пониженням температури до 900 К зростає до 17 мол. %  $\text{CdSe}$ . При температурі 900 К у системі відбувається евтектоїдний розпад  $\alpha \Leftrightarrow \alpha' + \gamma$ , де  $\alpha'$ -тверді розчини на основі низькотемпературної (НТ) модифікації  $\text{AgInSe}_2$ .

Таблиця 1

Межі твердих розчинів в обмежуючих квазіподвійних системах,  
кристалічна структура бінарних і тернарних сполук

Система, тернарна сполука	Межі твердих розчинів, мол. %	Мікротвердість**, ГПа; сингонія**, пр. гр.**
Ag <sub>2</sub> Se (μ)*–CdSe (γ)	μ: 10 CdSe [5]; γ: розчинність майже відсутня [5]	---; кубічна [5], <i>Im3m</i> [9] 1,00 [6]; <i>P6<sub>3</sub>mc</i> [7]
Ag <sub>2</sub> Se (μ)–In <sub>2</sub> Se <sub>3</sub> (δ'') AgInSe <sub>2</sub> (α') AgIn <sub>5</sub> Se <sub>8</sub> (β')	μ: розчинність майже відсутня [8] δ'': 2 Ag <sub>2</sub> Se [8] α': 49–52 In <sub>2</sub> Se <sub>3</sub> [8] β': 79–84 In <sub>2</sub> Se <sub>3</sub> [8]	---; кубічна [5], <i>Im3m</i> [9] 0,40 [10]; <i>P6<sub>5</sub></i> [11] 2,30 [12]; <i>I 42d</i> [13] 3,50 [14]; <i>P 42m</i> [15]
CdSe (γ)–In <sub>2</sub> Se <sub>3</sub> (δ'') CdIn <sub>2</sub> Se <sub>4</sub> (ε)	γ: 7 In <sub>2</sub> Se <sub>3</sub> [3] δ'': ~2 CdSe [3] ε: 48–52 In <sub>2</sub> Se <sub>3</sub> [3]	1,00 [3]; <i>P6<sub>3</sub>mc</i> [3] 0,40 [10]; <i>P6<sub>5</sub></i> [11] 2,90 [3]

\* – буквою позначений твердий розчин на основі поліморфної модифікації сполуки, стійкої при температурі 820 К.

\*\* – значення дається для вихідної сполуки.

**Виклад основного матеріалу й обґрунтування отриманих результатів дослідження.** Область α'-твердих розчинів при 820 К становить 4 мол. % CdSe, при зміні періодів тетрагональної комірки від  $a = 0,61024(3)$  нм,  $c = 1,1709(1)$  нм для НТ AgInSe<sub>2</sub> до  $a = 0,60969(4)$  нм,  $c = 1,1753(2)$  нм для сплаву складу 95 мол. % AgInSe<sub>2</sub> – 5 мол. % CdSe, при цьому об'єм комірки зростає (рис. 2). Межі обох твердих розчинів при 820 К встановлювалися за зміною періодів елементарної комірки та підтверджувалися дослідженням мікроструктури. Для твердого розчину на основі кадмій селеніду зміна становила від  $a = 0,42879(6)$  нм,  $c = 0,6964(2)$  нм для вюртцитної модифікації CdSe до  $a = 0,42712(3)$  нм,  $c = 0,6943(1)$  нм для сплаву складу 45 мол. % AgInSe<sub>2</sub> – 55 мол. % CdSe (рис. 2), при цьому об'єм комірки зменшується. Результати вимірювання мікротвердості сплавів досліджуваного перерізу представлено на рис. 3.

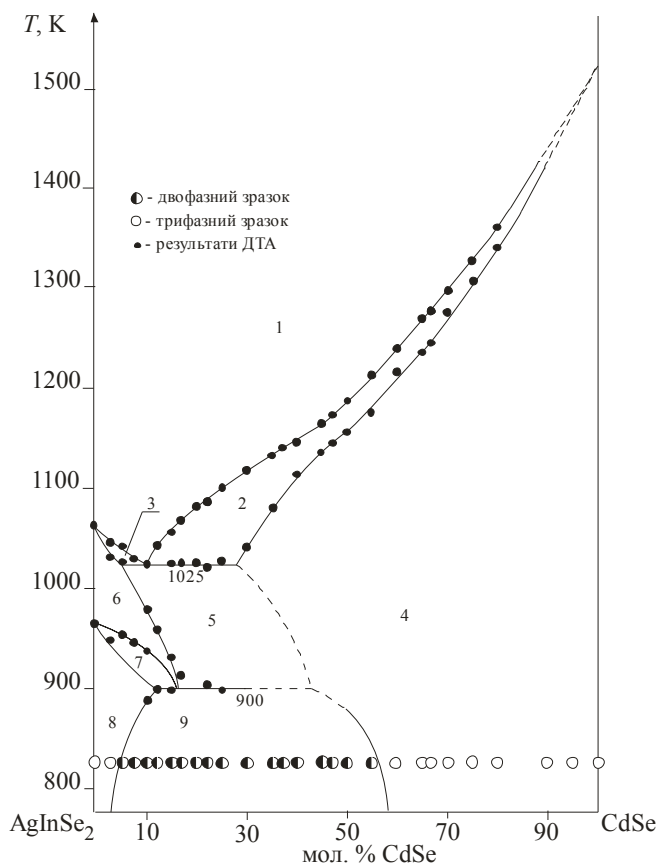
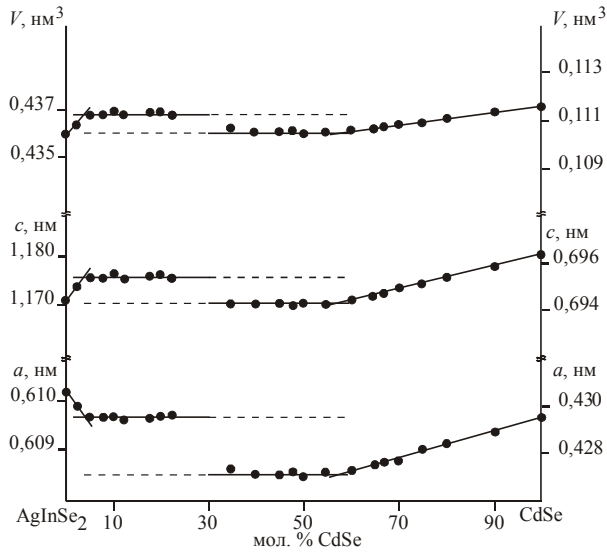
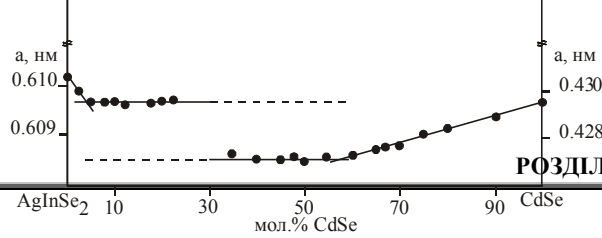
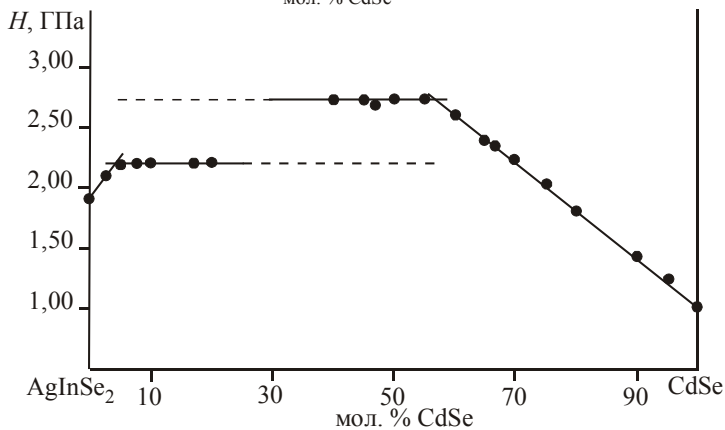
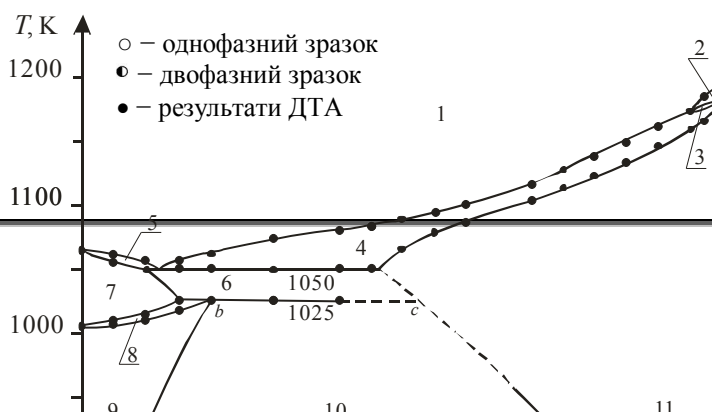


Рис. 1. Діаграма стану системи AgInSe<sub>2</sub>-CdSe:  
1 – L; 2 – L + γ; 3 – L + α; 4 – γ;  
5 – α + γ; 6 – α; 7 – α + α'; 8 – α'; 9 – α' + γ

Рис. 2. Зміна періодів елементарної комірки у сплавах системи  $\text{AgInSe}_2\text{-CdSe}$ Рис. 3. Зміна мікротвердості сплавів системи  $\text{AgInSe}_2\text{-CdSe}$ 

Для структурного типу халькопіриту характерна наявність тетрагональної деформації  $\delta$  ( $\delta = a - c/2$ ), що зумовлена впорядкуванням катіонів із різними розмірами [18]. У межах області гомогенності  $\text{AgInSe}_2$  спостерігається така картина: через значну відмінність у розмірах іонів  $\text{Ag}$  ( $r_{\text{Ag}^+} = 0,114$  нм) та  $\text{In}$  ( $r_{\text{In}^{3+}} = 0,076$  нм), для сполуки  $\text{AgInSe}_2$  тетрагональна деформація комірки є великою ( $\delta \text{ AgGaSe}_2 = 0,025$ ). При гетеровалентному заміщенні  $\text{Ag}$ ,  $\text{In}$  на  $2\text{Cd}$  ( $r_{\text{Cd}^{2+}} = 0,092$  нм), деформація підкомірки  $\text{Se}$  хоч і залишиться, але в межах області гомогенності буде дещо зменшуватися ( $\delta$  (95 мол. %  $\text{AgGaSe}_2 - 5$  мол. %  $\text{CdSe}$ ) = 0,022). Зменшення  $\delta$  може відбутися за рахунок або зростання періоду  $c$ , або зменшення періоду  $a$ . У нашому випадку в межах області гомогенності  $\text{AgInSe}_2$  діють обидва фактори (подібна зміна періодів відбувається в межах області гомогенності  $\text{AgGaSe}_2$  на перерізі  $\text{AgGaSe}_2\text{-CdSe}$  [19]).

Переріз  $\text{AgIn}_5\text{Se}_8\text{-CdIn}_2\text{Se}_4$  (рис. 4) в більшій своїй частині є квазібінарним. В інтервалі 0–5 мол. %  $\text{AgIn}_5\text{Se}_8$  і температурах 1170–1195 К він не квазібінарний через інконгруентний характер плавлення сполуки  $\text{CdIn}_2\text{Se}_4$ . Між  $\beta$ -твердими розчинами на основі ВТ модифікації  $\text{AgIn}_5\text{Se}_8$  та  $\epsilon$ -твердими розчинами на основі сполуки  $\text{CdIn}_2\text{Se}_4$  існує евтектична взаємодія з координатами нонваріантної точки 12 мол. %  $\text{CdIn}_2\text{Se}_4$ , 1050 К.



**Рис. 4.** Політермічний переріз  $AgIn_5Se_8-CdIn_2Se_4$ : 1 – L; 2 – L +  $\gamma$ ; 3 – L +  $\gamma$  +  $\epsilon$ ; 4 – L +  $\epsilon$ ; 5 – L +  $\beta$ ; 6 –  $\beta$  +  $\epsilon$ ; 7 –  $\beta$ ; 8 –  $\beta$  +  $\beta'$ ; 9 –  $\beta'$ ; 10 –  $\epsilon$  +  $\beta'$ ; 11 –  $\epsilon$

При даній температурі протяжність  $\beta$ -твердих розчинів становить 10 мол. %  $CdIn_2Se_4$ , а  $\epsilon$ -твердих розчинів – 54 мол. %  $AgIn_5Se_8$ . При 1025 К між  $\beta$ - та  $\epsilon$ -твердими розчинами відбувається перитектоїдна взаємодія  $\beta + \epsilon \leftrightarrow \beta'$ . При 820 К область  $\beta'$ -твердих розчинів є невеликою (~3 мол. %  $CdIn_2Se_4$ ), а розчинність  $AgIn_5Se_8$  в  $CdIn_2Se_4$  становить 13 мол. %. Оскільки для сполук  $CdIn_2Se_4$ ,  $AgIn_5Se_8$  і в межах областей гомогенності зафіксовано наявність декількох політипів [17] (табл. 2), зміна періодів елементарних комірок сполук не встановлювалася. Межі одно- та двофазних областей уточнювалися за результатами мікроструктурних досліджень. У межах  $\epsilon$ -твердих розчинів мікротвердість змінюється від  $2,90 \pm 0,10$  ГПа для  $CdIn_2Se_4$  до  $2,70 \pm 0,10$  ГПа для зразка складу 15 мол. %  $AgIn_5Se_8$  – 85 мол. %  $CdIn_2Se_4$ . Для  $AgIn_5Se_8$  мікротвердість становить  $3,20 \pm 0,10$  ГПа, у двофазних зразках мікротвердість цієї фази менша –  $2,95 \pm 0,10$  ГПа. Незважаючи на подібність кристалічної структури сполук  $AgIn_5Se_8$  та  $CdIn_2Se_4$ , області твердих розчинів на їх основі не є великими, що можна пояснити обмежуючим впливом деформації ковалентних зв'язків, яка відбувається при катіонвакансійному впорядкуванні, через їх жорсткість та просторову напрямленість. При підвищених температурах катіони та вакансії в катіонній підкомірці розподіляються статистично, тому деформація ковалентного зв'язку значною мірою зменшується і області гомогенності тернарних сполук розширюються [21] (рис. 4).

Таблиця 2

**Політипи сполук  $CdIn_2Se_4$ ,  $AgIn_5Se_8$  та їх кристалохімічні параметри**

Сполука	Політип	Пр. гр.	Періоди решітки, нм
$CdIn_2Se_4$	1T; $c/a = 1$	$P \ 42m$	$a = 0,58289(4)$ , $c = 0,58186(8)$ [20]
	2T; $c/a = 2$	$I \ 4$ ; $I \ 42m$	$a = 0,58045(2)$ , $c = 1,16384(6)$ [20]; $a = 0,58043(2)$ , $c = 1,16379(5)$ [20]
	4T; $c/a = 4$	$I \ 42m$	$a = 0,5806(2)$ , $c = 2,3252(6)$ [20]
$AgIn_5Se_8$	2T; $c/a = 2$	$P \ 42m$	$a = 0,57934(4)$ , $c = 1,16223(2)$ [15]
	4T; $c/a = 4$	$I \ 42m$	$a = 0,58086(2)$ , $c = 2,3275(1)$ [17]

Для подальшого дослідження системи отримано 168 сплавів у повному концентраційному інтервалі (рис. 5). Синтез зразків проводили в кварцових ампулах, вакуумованих до залишкового тиску 0,1 Па, шляхом ступінчастого нагрівання простих речовин (Ag – 99,99 ваг. %, In – 99,999 ваг. %, Se – 99,9997 ваг. %, Cd – 99,999 ваг. %) до максимальної температури 1200–1350 К, яка залежала від складу зразків. Гомогенізуючий відпал проводився при 820 К протягом 300 год. Отримані зразки досліджували методом рентгенофазового аналізу (РФА), який проводили за дифрактограмами (рентгенівські дифрактометри ДРОН-3М та ДРОН 4-13,  $CuK_{\alpha}$ -випромінювання). Мікроструктурний аналіз проводився на мікроскопі ММУ-3, вимірювання мікротвердості – на мікротвердометрах ПМТ-3М та Leica VMHT AUTO.

За результатами дослідження побудовано ізотермічний переріз системи  $\text{Ag}_2\text{Se}-\text{CdSe}-\text{In}_2\text{Se}_3$  при 820 К (рис. 6). Широкі області двофазних рівноваг між твердими розчинами на основі ВТ модифікацій  $\text{Ag}_2\text{Se}$ ,  $\text{CdSe}$ , НТ модифікацій  $\text{AgInSe}_2$ ,  $\text{AgIn}_5\text{Se}_8$ , твердими розчинами на основі сполуки  $\text{CdIn}_2\text{Se}_4$ , однієї з поліморфних модифікацій  $\text{In}_2\text{Se}_3$  триангулюють систему  $\text{Ag}_2\text{Se}-\text{CdSe}-\text{In}_2\text{Se}_3$  при 820 К на квазіпотрійні підсистеми різної величини. Двофазні рівноваги між сполуками  $\text{AgIn}_{11}\text{Se}_{17}$ ,  $\text{CdIn}_6\text{Se}_{10}$  та новою тетраарною сполукою  $\text{Ag}_{0,4}\text{Cd}_{0,4}\text{In}_{6,3}\text{Se}_{10}$  подано пунктиром, оскільки остаточно не встановлено кристалічну структуру тетраарної фази.

Найбільші області твердих розчинів утворюються на основі сполук  $\text{CdSe}$  ( $\gamma$ -тверді розчини) та  $\text{CdIn}_2\text{Se}_4$  ( $\varepsilon$ -тверді розчини). Область  $\mu$ -твердих розчинів на основі ВТ модифікації  $\text{Ag}_2\text{Se}$  практично не поширюється в концентраційний трикутник. Усі області твердих розчинів видовжені у напрямку зміни концентрації  $\text{CdSe}$ , тому їх можна розглядати як тверді розчини гетеровалентного заміщення  $2\text{Cd}$  на  $(\text{Ag} + \text{In})$  зі збереженням числа атомів у елементарній комірці. При наближенні до багатішої на  $\text{In}_2\text{Se}_3$  частини концентраційного трикутника області твердих розчинів на основі тернарних сполук зменшуються.

**Висновки.** Отже, дослідження системи  $\text{Ag}_2\text{Se}-\text{CdSe}-\text{In}_2\text{Se}_3$  методами РФА, МСА та вимірюванням мікротвердості дало змогу побудувати її ізотермічний переріз при 820 К та зафіксувати наявність твердих розчинів на основі бінарних та тернарних сполук. Уперше в області, багатій на  $\text{In}_2\text{Se}_3$ , виявлено тетраарну сполуку  $\text{Ag}_{0,4}\text{Cd}_{0,4}\text{In}_{6,3}\text{Se}_{10}$ . Протяжності твердих розчинів на основі бінарних та тернарних сполук добре узгоджуються із розмірами та хімічною природою катіонів, що беруть участь у гетеровалентному заміщенні.

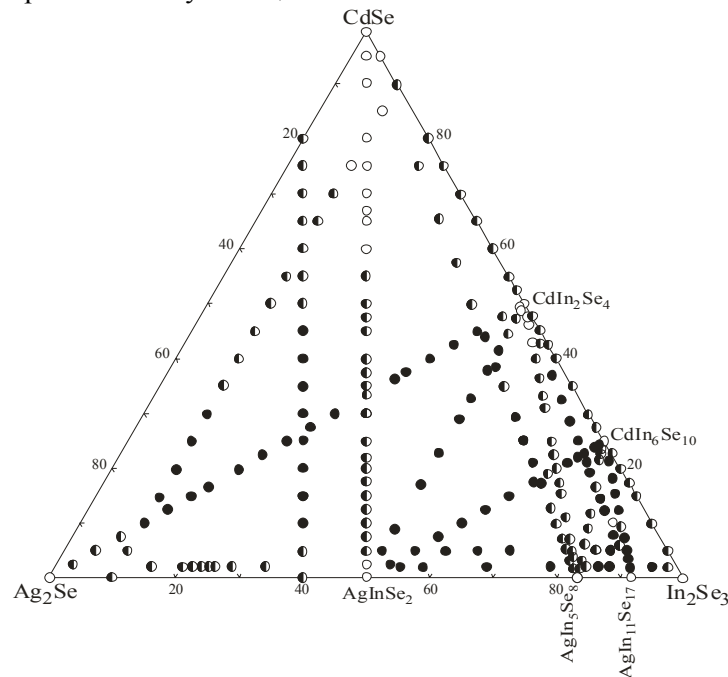


Рис. 5. Склади синтезованих сплавів системи  $\text{Ag}_2\text{Se}-\text{CdSe}-\text{In}_2\text{Se}_3$

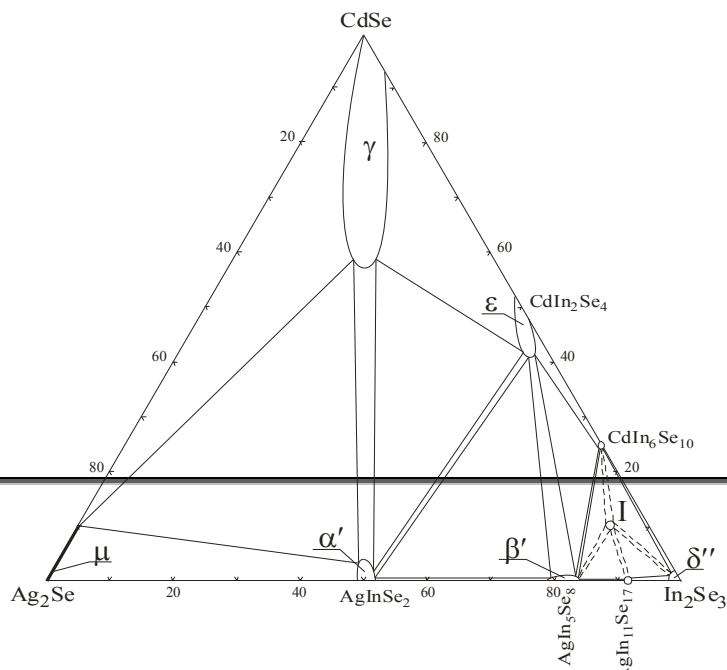


Рис. 6. Ізотермічний переріз системи  $Ag_2Se-CdSe-In_2Se_3$  при 820 К

### Література

1. Halka V. O., Olekseyuk I. D., Parasyuk O. V. The  $Cu_2Se-HgSe-In_2Se_3$  system at 670 K // *J. Alloys Comp.*– 2000.– Vol. 302, № 1–2.– P. 173–176.
2. Кадикало Є., Змії О., Олексеюк І. Ізотермічний переріз квазіпотрійної системи  $Ag_2Se-CdSe-Ga_2Se_3$  при 820 К та діаграма фазових рівноваг перерізу  $Ag_3GaSe_6-CdSe$  // *Вісн. Львів. ун-ту. Сер. хім.*– 2000.– № 39.– С. 53–59.
3. Zmiy O. F., Mishchenko I. A., Olekseyuk I. D. Phase equilibria in the quasi-ternary system  $Cu_2Se-CdSe-In_2Se_3$  // *J. Alloys Comp.*– 2004.– Vol. 367.– P. 49–57.
4. Ivashchenko I. A., Gulay L. D., Zmiy O. F., Olekseyuk I. D. The quasi-ternary system  $Cu_2Se-CdSe-In_2Se_3$  and crystal structure of the  $Cu_{0.6}Cd_{0.7}In_6Se_{10}$  compound // *J. Alloys Comp.*– 2005.– Vol. 394.– P. 186–193.
5. Тришук Л. И., Олейник Г. С., Мизецкая И. Б. Фазовые равновесия в системах  $Ag_2Se-ZnSe$  и  $Ag_2Se-CdSe$  // *Изв. АН СССР. Неорган. материалы.*– 1982.– Т. 18, № 11.– С. 1795–1797.
6. Полупроводниковые халькогениды и сплавы на их основе / Н. Х. Абрикосов, В. Ф. Банкина, Л. В. Поречкая и др.– М.: Наука, 1975.– 219 с.
7. Пашинский А. С., Сапожников Р. А. О кубической модификации селенида кадмия // *Кристаллография.*– 1962.– Т. 7, № 4.– С. 623.
8. Криховець О. В. Фазові рівноваги і кристалохімічні характеристики твердих розчинів та проміжних фаз у системах  $Ag_2Se-B^{III}_2Se_3-C^{IV}Se_2$  ( $B^{III} - Ga, In; C^{IV} - Ge, Sn$ ): Дис. ... канд. хім. наук: 02.00.01.– Луцьк, 2000.– С. 52–54.
9. Villars P. *Pearson's Handbook. Desk Edition.* Materials Park, OH 44073.– 1997.– Vol. 1–2.– P. 2886.
10. Славнова Г. К. О полиморфизме  $In_2Se_3$  // *Журнал неорган. химии.*– 1963.– Т. 8, № 10.– С. 2217–2221.
11. Медведева З. С., Гулиев Т. Н. Выращивание монокристалов селенида индия из газовой фазы // *Изв. АН СССР. Неорган. материалы.*– 1965.– Т. 1, № 6.– С. 848–852.
12. Горюнова Н. А. Химия алмазоподобных полупроводников.– Л.: Изд-во Ленинград. ун-та, 1963.– 206 с.
13. Палатник Л. С., Рогачёва Е. И. О тройных полупроводниковых халькогенидах типа  $A^I B^{III} C^{VI}_2$  // *Изв. АН СССР. Неорган. материалы.*– 1966.– Т. 2, № 4.– С. 659–666.
14. Палатник Л. С., Рогачёва Е. И. О дефектных полупроводниковых фазах типа  $A^I B^{III}_5 C^{VI}_8$  // *Изв. АН СССР. Неорган. материалы.*– 1966.– Т. 2, № 3.– С. 478–484.
15. Benoit P., Charpin P., Djega-Mariadassou C. Composés définis dans le système  $Ag-In-Se$  structure cristalline de  $\square_2 AgIn_5Se_8$  // *Mat. Res. Bull.*– 1983.– Vol. 18.– С. 1047–1057.
16. Mishchenko I. A., Zmiy O. F., Olekseyuk I. D. Phase equilibrium in the  $AgInSe_2-CdSe$  system // *Polish J. Chem.*– 2001. Vol. 75.– P. 1407–1411.
17. Ivashchenko I. A., Gulay L. D., Zmiy O. F., Olekseyuk I. D. Vertical section  $AgIn_5Se_8-CdIn_2Se_4$  and crystal structure of the  $AgIn_5Se_8$  compound (4T-polytype) // *J. Alloys Comp.*– 2007.– Vol. 427.– P. 101–103.
18. Кошкин В. М. Особливості структури та фізичні властивості напівпровідників з ґраткою халькопіриту // *Укр. фіз. журн.*– 1964.– Т. 9, № 9.– С. 973–982.
19. Olekseyuk I. D., Gulay L. D., Parasyuk O. V., Husak O. A., Kadykalo E. M. Phase diagram of the  $AgGaSe_2-CdSe$  system and crystal structure of the  $AgCd_2GaSe_4$  compound // *J. Alloys Comp.*– 2002.– Vol. 343, № 1–2.– P. 125–131.
20. Іващенко І. А., Аксельруд Л. Г., Олексеюк І. Д., Змії О. Ф. Політипи сполуки  $CdIn_2Se_4$  // *Укр. хім. журн.*– 2004.– Т. 70, № 2.– С. 67–71.
21. Сложные халькогениды в системах  $A^I-B^{III}-C^{VI}$  / В. Б. Лазарев, З. З. Киш, Е. Ю. Переш, Е. Е. Семрад.– М.: Металлургия, 1993.– 240 с.

Статтю подано до редколегії  
16.09.2008 р.