

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ  
НЕОРГАНИЧЕСКИХ СИСТЕМ

УДК 541.123/.123.8/9:546.56'289'81/23

ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ В СИСТЕМЕ  $\text{Cu}_2\text{Se}-\text{GeSe}_2-\text{SnSe}_2$

© 2022 г. Л. Ф. Машадиева<sup>a, \*</sup>, З. М. Алиева<sup>b</sup>, Р. Дж. Мирзоева<sup>c</sup>, Ю. А. Юсибов<sup>b</sup>,  
А. В. Шевельков<sup>d</sup>, М. Б. Бабанлы<sup>a</sup>

<sup>a</sup>Институт катализа и неорганической химии НАН Азербайджана, пр-т Г. Джавида, 113,  
Баку, AZ-1148 Азербайджан

<sup>b</sup>Гянджинский государственный университет, пр-т Г. Алиева, 187, Гянджа, AZ-2000 Азербайджан

<sup>c</sup>Бакинский государственный университет, ул. З. Халилова, 23, Баку, AZ-1143 Азербайджан

<sup>d</sup>Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Ленинские горы, 1, Москва, 119991 Россия

\*e-mail: leylafm76@gmail.com

Поступила в редакцию 16.07.2021 г.

После доработки 25.12.2021 г.

Принята к публикации 27.12.2021 г.

Методами дифференциального термического и рентгенофазового анализа изучены фазовые равновесия в квазитройной системе  $\text{Cu}_2\text{Se}-\text{GeSe}_2-\text{SnSe}_2$ . Построен ряд политермических сечений и изотермическое сечение при 750 К фазовой диаграммы, а также проекция поверхности ликвидуса, определены области первичной кристаллизации и гомогенности фаз, характер и температуры нон-и моновариантных равновесий. Установлено, что в системе образуются широкие области твердых растворов на основе соединений  $\text{Cu}_2\text{GeSe}_3$  и  $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3$  вдоль разреза  $\text{Cu}_2\text{GeSe}_3-\text{Cu}_2\text{SnSe}_3$ .

**Ключевые слова:** селениды меди-германия-олова, фазовая диаграмма, поверхность ликвидуса, квазитройная система, твердые растворы

DOI: 10.31857/S0044457X22050129

ВВЕДЕНИЕ

Халькогениды меди и фазы на их основе являются одними из наиболее широко исследуемых полупроводниковых материалов, обладающих множеством функциональных свойств, которые можно использовать в нескольких потенциальных приложениях, таких как фотоэлектрохимические, фотокаталитические или солнечные элементы [1–5]. В последнее время эти фазы привлекают все большее внимание как перспективные термоэлектрические материалы благодаря их высокой эффективности, настраиваемым транспортным свойствам, а также низкой токсичности и широкой распространенности составляющих компонентов [6–11]. Кроме того, халькогениды меди являются смешанными электронно-ионными проводниками и за счет высокой мобильности “жидкоподобных” ионов меди демонстрируют рекордные для твердых тел значения катионной проводимости (до  $\sim 3 \text{ Ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$ ) и ионной диффузии ( $\sim 10^{-5} \text{ см}^2/\text{с}$ ) [12–14]. Это делает их перспективными материалами для ионоселективных электродов или твердых электролитов при разработке различных типов электрических батарей, датчиков и др. [12–19].

Известно, что одной из эффективных стратегий для оптимизации функциональных свойств

материалов является изменение их состава и структуры. Для поиска и дизайна новых материалов и лучшего понимания взаимосвязи между составом, структурой и свойствами особенно необходимо наличие надежных данных по фазовым равновесиям и термодинамическим свойствам соответствующих многокомпонентных систем [19–22].

Ранее нами в работах [23–27] были проведены подобные комплексные исследования сложных систем на основе халькогенидов меди, в которых были обнаружены новые фазы и определены их области первичной кристаллизации и гомогенности.

В настоящей работе представлены новые экспериментальные данные по фазовым равновесиям в квазитройной системе  $\text{Cu}_2\text{Se}-\text{GeSe}_2-\text{SnSe}_2$  (А). В последнее время тройные фазы ( $\text{Cu}_8\text{GeSe}_6$ ,  $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3$ ,  $\text{Cu}_2\text{GeSe}_3$ ), образующиеся в этой системе, интенсивно изучаются в качестве термоэлектрических материалов [11–13].

Исходные соединения ( $\text{Cu}_2\text{Se}$ ,  $\text{GeSe}_2$ ,  $\text{SnSe}$ ) и граничные квазибинарные составляющие ( $\text{Cu}_2\text{Se}-\text{GeSe}_2$ ,  $\text{GeSe}_2-\text{SnSe}_2$ ,  $\text{Cu}_2\text{Se}-\text{SnSe}_2$ ) исследуемой системы детально изучены.

**Таблица 1.** Кристаллографические данные соединений системы  $\text{Cu}_2\text{Se}-\text{GeSe}_2-\text{SnSe}_2$

Соединение, температурный интервал существования, К	Структура	Пр. гр.	Параметры решетки, нм	Источник
HT- $\text{Cu}_2\text{Se}$ , 396–1403	Кубическая	$Fm\bar{3}m$	$a = 0.5859(1)$	[28]
LT- $\text{Cu}_2\text{Se}$ , <396	Моноклинная	$C2/c$	$a = 0.71379(4); b = 1.23823(7); c = 2.73904(9); \beta = 94.308^\circ$	[28]
$\text{GeSe}_2$ , <1015	Моноклинная	$P2_1/c$	$a = 0.7016(5); b = 1.6796(8); c = 1.1831(5); \beta = 90.65(5)$	[27, 29]
$\text{SnSe}_2$ , <948	Гексагональная	$P3m1$	$a = 0.3811; c = 0.6137; \gamma = 120^\circ$	[27, 40]
HT- $\text{Cu}_2\text{GeSe}_3$ , 1054–893	Орторомбическая	$Imm2$	$a = 1.1878(8); b = 0.3941(3); c = 0.5485(3)$	[33]
LT- $\text{Cu}_2\text{GeSe}_3$ , <893	Тетрагональная	$I42d$	$a = 0.55913(4); c = 1.0977(1)$	[36]
HT- $\text{Cu}_8\text{GeSe}_6$ , 1083–333	Кубическая	$F\bar{4}3m$	$a = 1.1020$	[32]
LT- $\text{Cu}_8\text{GeSe}_6$ , <333	Гексагональная	$P6_3mc$	$a = 1.26601(4); c = 1.17698(3)$	[30, 31]
$\text{Cu}_2\text{SnSe}_3$ , <968	Кубическая	$F\bar{4}3m$	$a = 0.56877$	[41, 42]
	Моноклинная	$C2/c$	$a = 0.69670(3); b = 1.20493(7); c = 0.69453(3); \beta = 109.19(1)^\circ$	[43]

Соединение  $\text{Cu}_2\text{Se}$  плавится конгруэнтно при 1403 К, претерпевая полиморфное превращение при 396 К [28]. Это соединение имеет область гомогенности в сторону избытка селена, максимальную при 800 К (33.3–36.6 ат. % Se).

Диселениды германия  $\text{GeSe}_2$  и олова  $\text{SnSe}_2$  плавятся с открытым максимумом при 1015 [28] и 948 К [29] соответственно.

Кристаллографические данные бинарных и тройных соединений системы А приведены в табл. 1.

В системе  $\text{Cu}_2\text{Se}-\text{GeSe}_2$  образуются тройные соединения  $\text{Cu}_8\text{GeSe}_6$  и  $\text{Cu}_2\text{GeSe}_3$  по перитектической (1083 К) и дистектической (1054 К) реакциям соответственно [32]. Соединение  $\text{Cu}_8\text{GeSe}_6$  имеет фазовый переход при 333 К [32] (или 328 К согласно [33]). Низкотемпературная модификация LT- $\text{Cu}_8\text{GeSe}_6$  кристаллизуется в гексагональной [32, 33], а высокотемпературная HT- $\text{Cu}_8\text{GeSe}_6$  – в кубической структуре [34] (табл. 1). Соединение  $\text{Cu}_2\text{GeSe}_3$  имеет две полиморфные модификации с фазовым переходом при 893 К [35–38]. Высокотемпературная фаза образует орторомбическую решетку, а низкотемпературная – тетрагональную. В системе кристаллизуются две эвтектики с координатами 1033 К, 38 мол. %  $\text{GeSe}_2$  и 973 К, 88 мол. %  $\text{GeSe}_2$  [32].

Система  $\text{Cu}_2\text{Se}-\text{SnSe}_2$  изучена в работах [39–41], результаты которых обобщены в обзорной работе [42]. В системе образуется одно конгруэнтно плавящееся при 968 К [40, 41] соединение  $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3$ , которое образует эвтектики с исходными бинарными компонентами системы. Эвтектики имеют координаты: 84 мол. %  $\text{SnSe}_2$ , 853 К и 22 мол. %

$\text{SnSe}_2$ , 983 К [40]. Растворимость на основе исходных соединений не превышает 3 мол. % ( $\text{SnSe}_2$ ) и 10 мол. % ( $\text{Cu}_2\text{Se}$ ) [41]. По данным [43, 44], соединение  $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3$  кристаллизуется в кубической структуре типа сфалерита. Однако в ходе изучения кристаллической структуры монокристаллического образца [45] установлено, что это соединение имеет моноклинную структуру.

Граничная квазибинарная система  $\text{GeSe}_2-\text{SnSe}_2$  образует фазовую диаграмму эвтектического типа с ограниченной взаимной растворимостью исходных селенидов [46]. Максимальная растворимость на основе  $\text{GeSe}_2$  и  $\text{SnSe}_2$  составляет ~9.6 и 6 мол. % соответственно при температуре эвтектики (823 К). Эвтектический расплав содержит 49 мол. %  $\text{SnSe}_2$ .

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для проведения экспериментов были синтезированы исходные бинарные  $\text{Cu}_2\text{Se}$ ,  $\text{SnSe}_2$ ,  $\text{GeSe}_2$  и тройные  $\text{Cu}_2\text{GeSe}_3$ ,  $\text{Cu}_8\text{GeSe}_6$ ,  $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3$  соединения системы А.

Для экспериментов использовали простые вещества от фирмы Evochem Advanced Materials GmbH (Германия) высокой степени чистоты: медь в гранулах (Cu-00029, 99.9999%), кусочки германия (Ge-00003, 99.9999%), олово в гранулах (Sn-00005, 99.999%), селен в гранулах (Se-00002, 99.999%). Бинарные и тройные соединения синтезировали сплавлением простых веществ в стехиометрических соотношениях в вакуумированных до  $\sim 10^{-2}$  Па и запаянных кварцевых ампулах при температурах немного выше температур

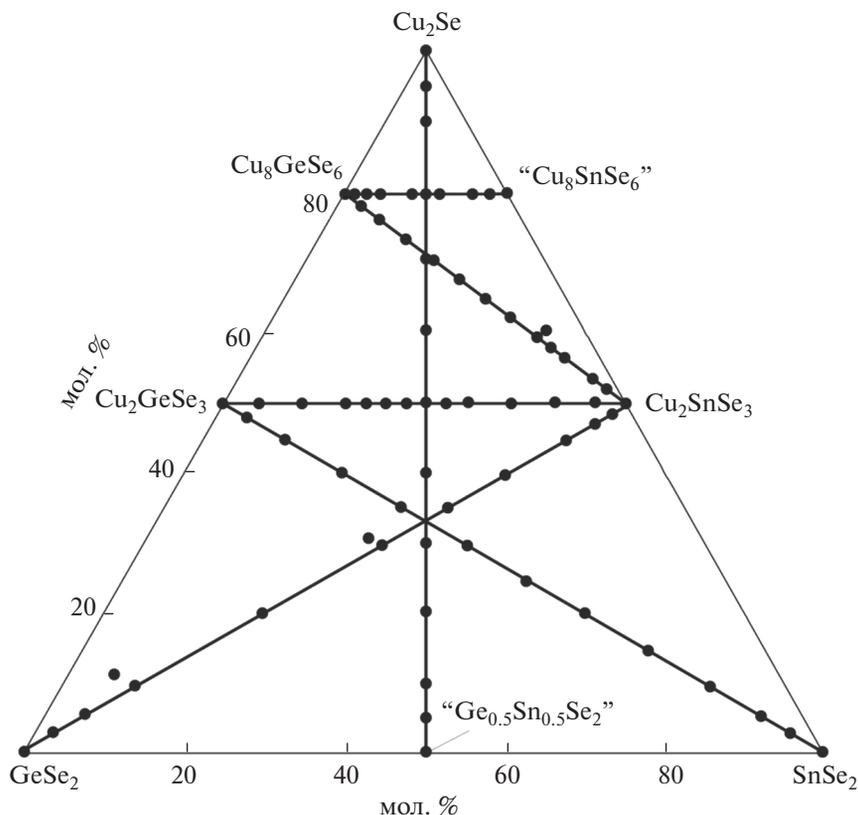


Рис. 1. Изученные политермические разрезы (линии) и сплавы (точки) системы  $\text{Cu}_2\text{Se}-\text{GeSe}_2-\text{SnSe}_2$ .

плавления синтезируемых соединений. Синтез соединений  $\text{Cu}_2\text{Se}$ ,  $\text{GeSe}_2$ ,  $\text{Cu}_2\text{GeSe}_3$  и  $\text{Cu}_8\text{GeSe}_6$ , плавящихся при температуре, значительно превышающей точку кипения селена (958 К [47]), проводили в двухзонном режиме. Ампулу с реакционной смесью нагревали в наклонной трубчатой печи до температуры, на  $\sim 50$  К превышающей температуру плавления синтезируемого соединения ("горячая" зона). Часть ампулы ( $\sim 8$  см) находилась вне печи и охлаждалась водой для контроля давления паров селена и предотвращения взрыва ампулы ("холодная" зона). Для ускорения взаимодействия ампулу вращали вокруг продольной оси и подвергали вибрации. После взаимодействия основной массы селена ампулу полностью вводили в печь и выдерживали в горячей зоне в течение 1 ч, а затем медленно охлаждали. Учитывая отклонение  $\text{Cu}_2\text{Se}$  при низких температурах [28], после синтеза была проведена его закалка от температуры 1300 К в холодную воду с целью получения однородного стехиометрического состава.

Индивидуальность всех синтезированных соединений контролировали методами ДТА и РФА. Полученные значения температур плавления и параметры кристаллических решеток всех синтезированных соединений в пределах погрешности

измерений (ДТА:  $\pm 3$  К при высоких температурах;  $\pm 2$  – при низких; РФА:  $\pm 0.0003$  Å) совпадали с вышеуказанными литературными данными (табл. 1).

Для проведения экспериментов сплавлением исходных соединений в условиях вакуума было приготовлено более 60 сплавов, составы которых находятся по разрезам  $\text{Cu}_2\text{GeSe}_3-\text{Cu}_2\text{SnSe}_3$ ,  $\text{Cu}_8\text{GeSe}_6-\text{Cu}_8\text{SnSe}_6$ ,  $0.4\text{Cu}_8\text{GeSe}_6-\text{Cu}_2\text{SnSe}_3$ ,  $\text{GeSe}_2-0.5\text{Cu}_2\text{SnSe}_3$ ,  $0.5\text{Cu}_2\text{GeSe}_3-\text{SnSe}_2$  и  $\text{Cu}_2\text{Se}-\text{Ge}_{0.5}\text{Sn}_{0.5}\text{Se}_2$ , а также ряд дополнительных сплавов вне этих разрезов (рис. 1). Для достижения состояния, максимально близкого к равновесному, литые сплавы, полученные быстрым охлаждением расплавов, отжигали при 750 К в течение 500 ч.

ДТА проводили на дифференциальном сканирующем калориметре 404 F1 Pegasus System фирмы Netzsch. Скорость нагревания составляла 10 град/мин. В отдельных случаях для определения температуры ликвидуса были сняты кривые охлаждения. Результаты измерений ДТА обрабатывали с помощью программного обеспечения Netzsch Proteus Software. Точность измерения температуры составляла  $\pm 2^\circ$ .

Рентгенофазовый анализ проводили при комнатной температуре на дифрактометре D8

**Таблица 2.** Данные ДТА и параметры кристаллической решетки системы  $\text{Cu}_2\text{GeSe}_3-\text{Cu}_2\text{SnSe}_3$

Состав, мол. % $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3$	Тепловой эффект, K	Параметры кристаллической решетки, нм
0 ( $\text{Cu}_2\text{GeSe}_3$ )	1054	Тетрагональная, $a = 0.39471$ ; $c = 0.54905$
10	1025–1045	
20	1005–1025	Тетрагональная, $a = 0.39541$ ; $c = 0.55329$
30	990–1015	Тетрагональная, $a = 0.39562$ ; $c = 0.55334$
35	987–1011	Тетрагональная, $a = 0.39571$ ; $c = 0.55337$
40	985–1010	Тетрагональная, $a = 0.39578$ ; $c = 0.5540$ ( $\gamma_1$ -фаза) Кубическая, $a = 0.5608$ ( $\gamma_2$ -фаза)
45	985–1004	Тетрагональная, $a = 0.39578$ ; $c = 0.5540$ ( $\gamma_1$ -фаза) Кубическая, $a = 0.5608$ ( $\gamma_2$ -фаза)
50	985–995	Кубическая, $a = 0.56112$
55	981–990	Кубическая, $a = 0.56223$
60	973–985	Кубическая, $a = 0.56315$
70	970–980	
80	968–975	Кубическая, $a = 0.56584$
90	967	
100	965	Кубическая, $a = 0.56852$

Advance фирмы Bruker с  $\text{CuK}\alpha_1$ -излучением. Рентгенограммы индексировали с помощью программы Topas V3.0 Software (Bruker).

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Совместная обработка совокупности полученных экспериментальных результатов с использованием литературных данных по боковым системам  $\text{Cu}_2\text{Se}-\text{GeSe}_2$  [32],  $\text{Cu}_2\text{Se}-\text{SnSe}_2$  [39–42] и  $\text{GeSe}_2-\text{SnSe}_2$  [46] позволила получить взаимосогласованную картину фазовых равновесий в системе  $\text{Cu}_2\text{Se}-\text{GeSe}_2-\text{SnSe}_2$ .

Далее в тексте, таблицах и на рисунках приняты следующие обозначения фаз:

- $\alpha$  и  $\delta$  – твердые растворы на основе НТ- $\text{Cu}_2\text{Se}$  и НТ- $\text{Cu}_8\text{GeSe}_6$  соответственно;
- $\beta_1$  и  $\beta_2$  – твердые растворы на основе соединений  $\text{GeSe}_2$  и  $\text{SnSe}_2$  соответственно;
- $\gamma_1$  и  $\gamma_2$  – твердые растворы на основе  $\text{Cu}_2\text{GeSe}_3$  и  $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3$  соответственно.

#### Квазибинарный разрез $\text{Cu}_2\text{GeSe}_3-\text{Cu}_2\text{SnSe}_3$

Результаты ДТА и РФА системы  $\text{Cu}_2\text{GeSe}_3-\text{Cu}_2\text{SnSe}_3$  приведены в табл. 2. Данная система является квазибинарным разрезом соответствующей четверной системы и образует фазовую диаграмму перитектического типа (рис. 2). Перитектическое равновесие  $L \leftrightarrow \gamma_1 + \gamma_2$  устанавливается при температуре 985 К. Точка перитектики соответствует составу 60 мол. %  $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3$ .

Рентгенофазовый анализ гомогенизированных сплавов системы  $\text{Cu}_2\text{GeSe}_3-\text{Cu}_2\text{SnSe}_3$  подтвердил образование в системе широких твердых растворов замещения. Как видно из рис. 3, порошковая дифрактограмма сплава состава 20 мол. %  $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3$  качественно идентична дифракционной картине чистого соединения  $\text{Cu}_2\text{GeSe}_3$ . Это показывает, что данный сплав является твердым раствором на основе указанного соединения ( $\gamma_1$ ). Сплавы с 60 и 80 мол. %  $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3$  имеют дифракционную картину, идентичную таковой для чистого соединения  $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3$  с некоторым смещением углов отражения с изменением состава. Анализ дифрактограмм этих сплавов показал, что они полностью индицируются в кубической сингонии (пр. гр.  $F\bar{4}3m$ ) с некоторым смещением углов отражения с изменением состава. Сплав с 40 мол. %  $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3$  является двухфазным, его дифракционная картина состоит из суммы дифракционных линий  $\gamma_1$ - и  $\gamma_2$ -фаз. Следует отметить некоторое расширение дифракционных пиков твердых растворов по сравнению с исходными соединениями. По-видимому, это связано с деформацией кристаллов вследствие неравномерности замещения  $\text{Ge} \leftrightarrow \text{Sn}$  несмотря на достаточно длительный термический отжиг образцов. В табл. 2 приведены параметры кристаллической решетки сплавов и исходных соединений системы  $\text{Cu}_2\text{GeSe}_3-\text{Cu}_2\text{SnSe}_3$ , рассчитанные с помощью компьютерной программы Topaz V3.0, а на рис. 4 – их концентрационные зависимости. Из рис. 4 видно, что параметры кристаллических ре-

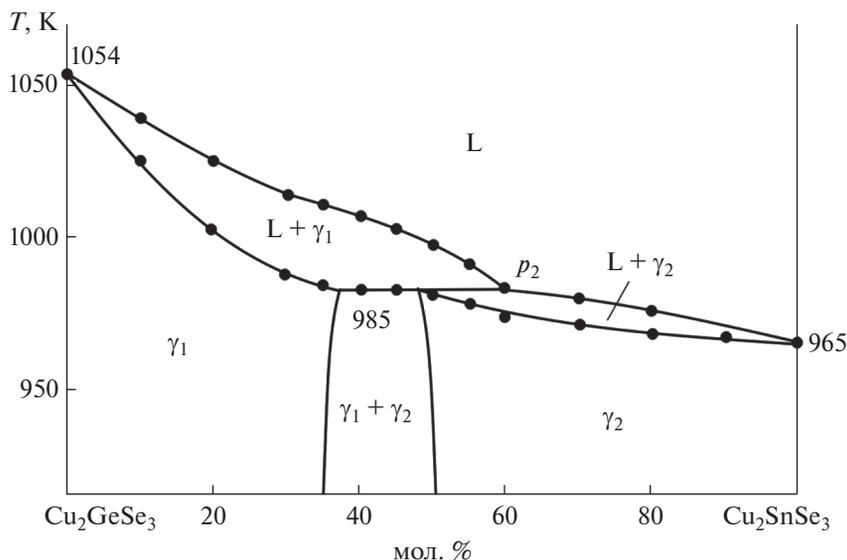


Рис. 2. Фазовая диаграмма системы  $\text{Cu}_2\text{GeSe}_3\text{--Cu}_2\text{SnSe}_3$ .

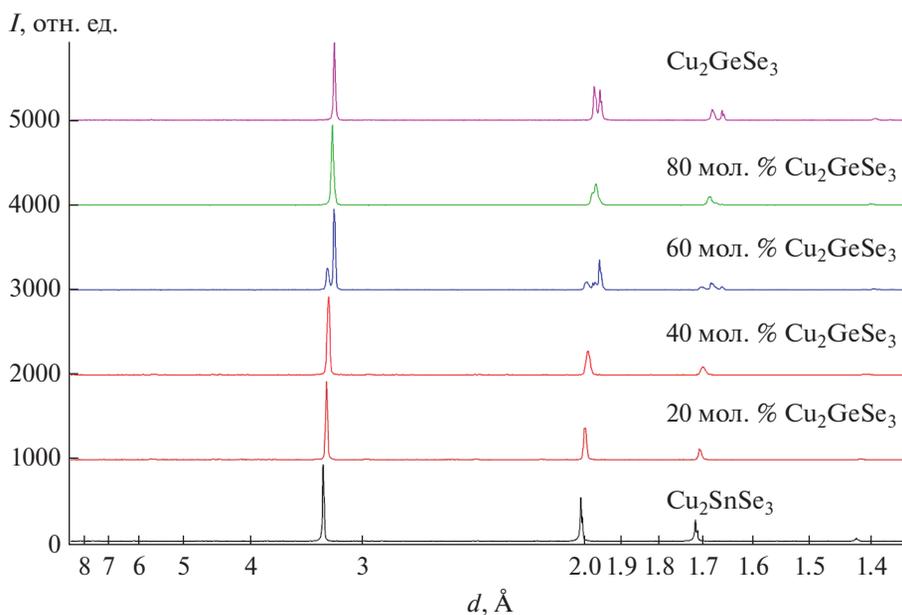


Рис. 3. Порошковые дифрактограммы сплавов системы  $\text{Cu}_2\text{GeSe}_3\text{--Cu}_2\text{SnSe}_3$ .

шетонок  $\gamma_1$ - и  $\gamma_2$ -фаз изменяются линейно в интервалах составов 0–35 и 50–100 мол. %  $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3$  соответственно, а в промежуточных сплавах остаются постоянными независимо от общего состава сплавов. Это показывает, что составы предельных взаимонасыщенных  $\gamma_1$ - и  $\gamma_2$ -фаз составляют  $35 \pm 1$  и  $50 \pm 1$  мол. % соответственно.

В результате индирования порошковых дифрактограмм соединения  $\text{Cu}_2\text{GeSe}_3$  и твердых растворов на его основе, а также  $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3$  и твердых растворов на его основе установлено, что

первые полностью индированы в тетрагональной, а вторые – в кубической системе.

#### Диаграмма твердофазных равновесий при 750 К

На основе данных РФА ряда равновесных сплавов внутри концентрационного треугольника  $\text{Cu}_2\text{Se--GeSe}_2\text{--SnSe}_2$  и фазовых диаграмм граничных квазибинарных систем [32, 39–42, 46] построена диаграмма твердофазных равновесий при 750 К. Как видно из рис. 5, система характеризу-

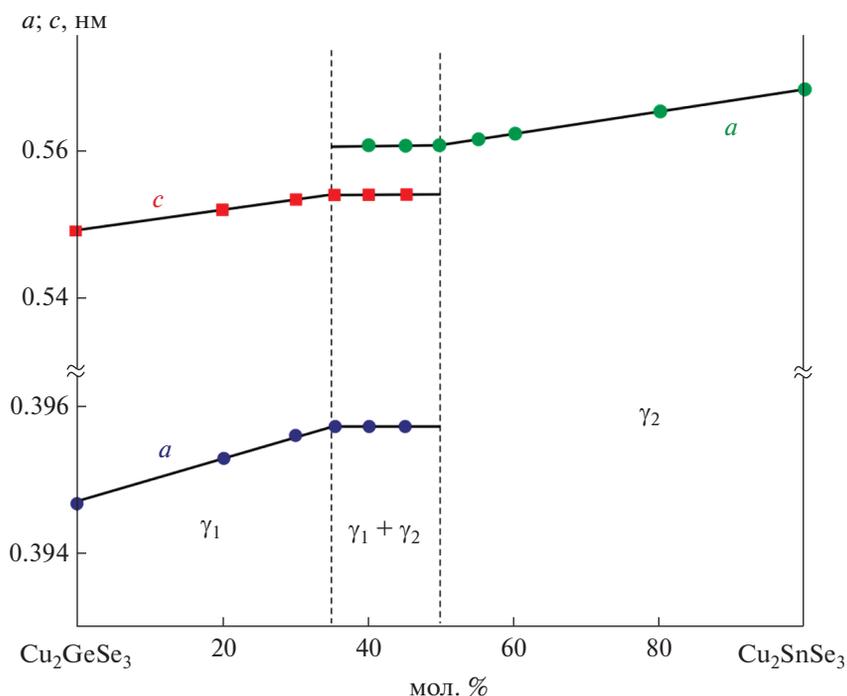


Рис. 4. Концентрационная зависимость параметров кристаллической решетки сплавов системы  $\text{Cu}_2\text{GeSe}_3-\text{Cu}_2\text{SnSe}_3$ .

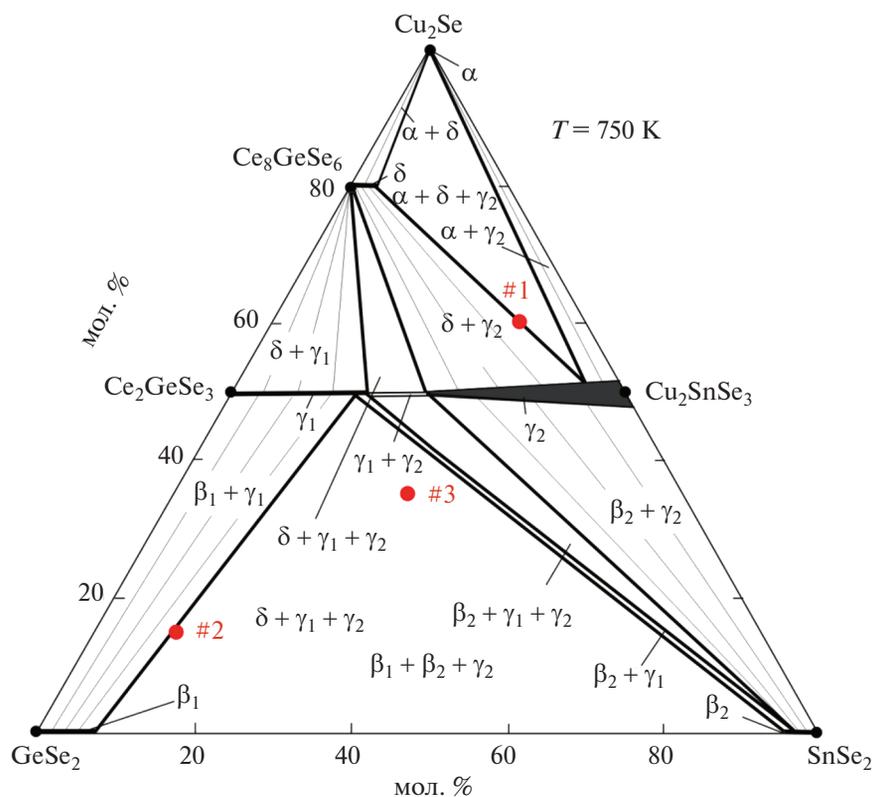


Рис. 5. Изотермическое сечение фазовой диаграммы системы  $\text{Cu}_2\text{Se}-\text{GeSe}_2-\text{SnSe}_2$  при 750 К.

**Таблица 3.** Нонвариантные равновесия в системе  $\text{Cu}_2\text{Se}-\text{GeSe}_2-\text{SnSe}_2$ 

Точка на рис. 6	Равновесие	Состав, мол. %		T, К
		$\text{Cu}_2\text{Se}$	$\text{SnSe}_2$	
$D_1$	$\text{L} \leftrightarrow \text{Cu}_2\text{GeSe}_3$	50	—	1054
$D_2$	$\text{L} \leftrightarrow \text{Cu}_2\text{SnSe}_3$	50	50	965
$p_1$	$\text{L} + \alpha \leftrightarrow \delta$	75	—	1080
$p_2$	$\text{L} + \gamma_1 \leftrightarrow \gamma_2$	50	30	985
$e_1$	$\text{L} \leftrightarrow \gamma_1 + \beta_1$	15	—	975
$e_2$	$\text{L} \leftrightarrow \gamma_1 + \delta$	60	—	1030
$e_3$	$\text{L} \leftrightarrow \alpha + \gamma_2$	75	25	940
$e_4$	$\text{L} \leftrightarrow \gamma_2 + \beta_2$	18	82	860
$e_5$	$\text{L} \leftrightarrow \beta_1 + \beta_2$	5	49	815
$U_1$	$\text{L} + \gamma_2 \leftrightarrow \beta_2 + \gamma_1$	12	55	845
$U_2$	$\text{L} + \gamma_1 \leftrightarrow \delta + \gamma_2$	57	27	965
$U_3$	$\text{L} + \delta \leftrightarrow \alpha + \gamma_{21}$	73	24	950
$E$	$\text{L} \leftrightarrow \beta_1 + \beta_2 + \gamma_1$	5	48	805

ется образованием широких областей твердых растворов вдоль квазибинарного разреза  $\text{Cu}_2\text{GeSe}_3-\text{Cu}_2\text{SnSe}_3$  на основе исходных тройных соединений. Области гомогенности твердых растворов имеют форму полос с шириной  $\sim 1-2$  ( $\gamma_1$ -фаза) и  $\sim 3-5$  мол. % ( $\gamma_2$ -фаза). Это хорошо согласуется с фазовыми диаграммами систем  $\text{Cu}_2\text{Se}-\text{GeSe}_2$  и  $\text{Cu}_2\text{Se}-\text{SnSe}_2$  [32, 42].

В системе при 750 К также образуются области ограниченных твердых растворов на основе соединений  $\text{GeSe}_2$  ( $\beta_1$ ),  $\text{SnSe}_2$  ( $\beta_2$ ) и НТ- $\text{Cu}_8\text{GeSe}_6$  ( $\delta$ ). Фазы  $\beta_1$  и  $\beta_2$  образуют узкие полосы вдоль граничной квазибинарной системы  $\text{GeSe}_2-\text{SnSe}_2$  с шириной  $\sim 1$  мол. % и длиной 8 и 6 мол. % соответственно. Область гомогенности  $\delta$ -фазы достигает состава  $\text{Cu}_8\text{Ge}_{0,9}\text{Sn}_{0,1}\text{Se}_6$  вдоль разреза  $\text{Cu}_8\text{GeSe}_6-\text{Cu}_8\text{SnSe}_6$ . Растворимость на основе низкотемпературной модификации соединения  $\text{Cu}_2\text{Se}$  незначительна.

В результате взаимодействия сосуществующих фаз в системе образуется ряд двухфазных ( $\beta_1 + \gamma_1$ ,  $\beta_2 + \gamma_2$ ,  $\beta_2 + \gamma_1$ ,  $\gamma_1 + \gamma_2$ ,  $\gamma_1 + \delta$ ,  $\gamma_2 + \delta$ ,  $\gamma_2 + \alpha$ ,  $\alpha + \delta$ ) и трехфазных ( $\beta_1 + \beta_2 + \gamma_2$ ,  $\beta_1 + \gamma_1 + \gamma_2$ ,  $\gamma_1 + \gamma_2 + \delta$ ,  $\alpha + \gamma_2 + \delta$ ) областей. Фазовые составы указанных областей подтверждены методом РФА.

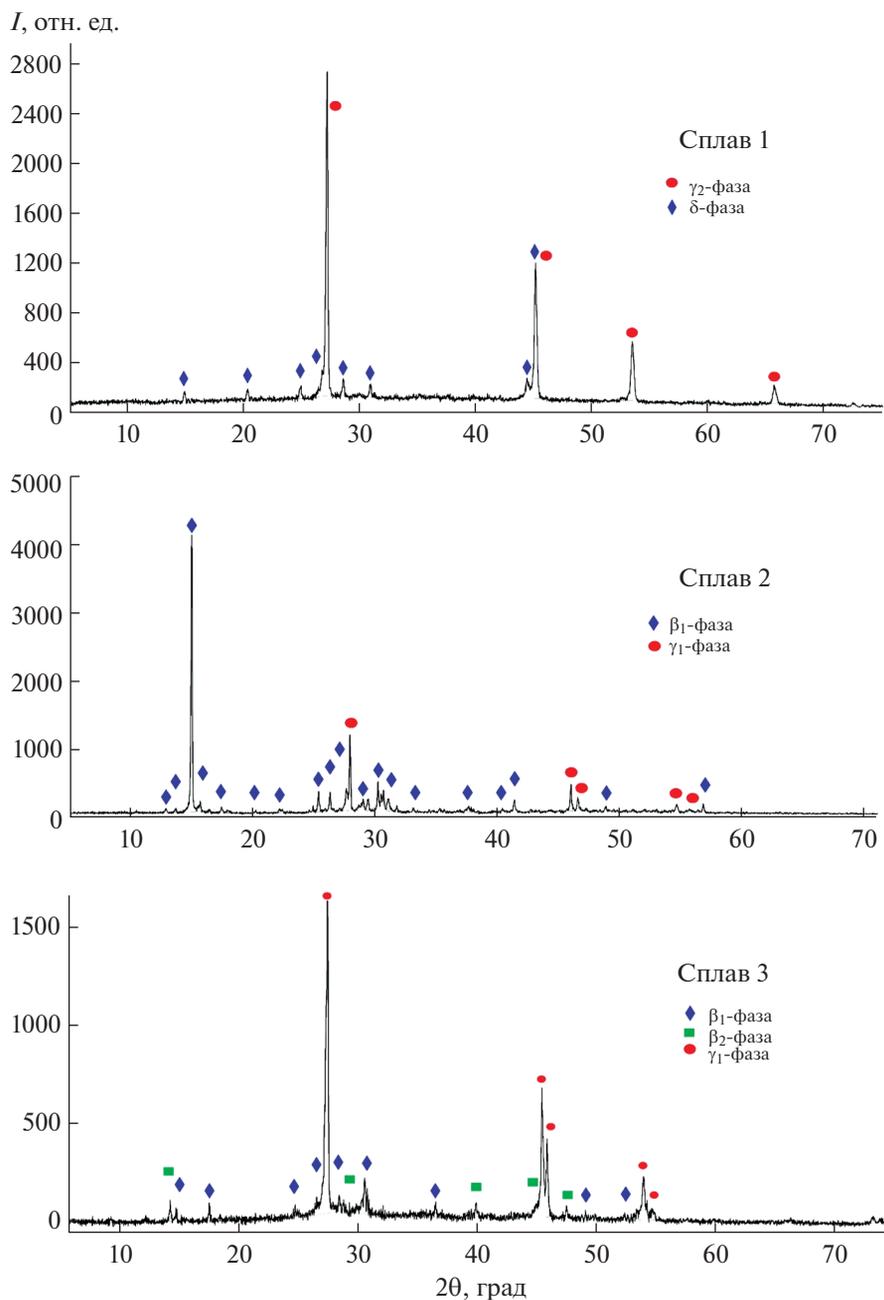
В качестве примера на рис. 6 представлены порошковые дифрактограммы трех выборочных сплавов из различных фазовых областей (сплавы 1, 2 и 3 на рис. 5). Анализ этих дифрактограмм показал, что они состоят из суммы дифракционных линий фаз, находящихся, согласно рис. 5, в равновесии.

#### Проекция поверхности ликвидуса

На рис. 7 представлена проекция поверхности ликвидуса системы  $\text{Cu}_2\text{Se}-\text{GeSe}_2-\text{SnSe}_2$ , которая состоит из шести полей первичной кристаллизации твердых растворов на основе бинарных ( $\alpha$ ,  $\beta_1$ ,  $\beta_2$ ) и тройных ( $\gamma_1$ ,  $\gamma_2$ ,  $\delta$ ) соединений системы. Эти области разграничены между собой рядом эвтектических и перитектических кривых. На кривой  $p_2U_1$  в точке  $K$  происходит трансформация перитектического равновесия  $\text{L} + \gamma_1 \leftrightarrow \gamma_2$  в эвтектическое  $\text{L} \leftrightarrow \gamma_1 + \gamma_2$ . В этих равновесиях участвуют твердые растворы. Поэтому данный переход, в принципе, должен сопровождаться образованием в соответствующей трехфазной области некой поверхности, на которой трехфазное равновесие становится двухфазным при пассивной роли третьей фазы [48, 49]. Поскольку области гомогенности  $\gamma_1$ - и  $\gamma_2$ -фаз практически не выходят за рамки квазибинарного разреза  $\text{Cu}_2\text{GeSe}_3-\text{Cu}_2\text{SnSe}_3$ , скорее всего, указанная поверхность вырождена в точку ( $K$ ).

Типы и координаты невариантных равновесий, а также типы и температурные интервалы моновариантных равновесий приведены в табл. 3 и 4 соответственно.

Квазибинарный разрез  $\text{Cu}_2\text{GeSe}_3-\text{Cu}_2\text{SnSe}_3$  делит концентрационный треугольник  $\text{Cu}_2\text{Se}-\text{GeSe}_2-\text{SnSe}_2$  на две независимые подсистемы:  $\text{Cu}_2\text{Se}-\text{Cu}_2\text{GeSe}_3-\text{Cu}_2\text{SnSe}_3$  и  $\text{GeSe}_2-\text{Cu}_2\text{GeSe}_3-\text{Cu}_2\text{SnSe}_3$ . Первая подсистема характеризуется двумя невариантными переходными реакциями ( $U_2$ ,  $U_3$ ), а вторая — одним невариантным пере-



**Рис. 6.** Порошковые дифрактограммы и фазовые составы некоторых сплавов системы  $\text{Cu}_2\text{Se}-\text{GeSe}_2-\text{SnSe}_2$ . Сплав 1 – 60 мол. %  $\text{Cu}_2\text{Se}$  + 9 мол. %  $\text{GeSe}_2$ ; сплав 2 – 15 мол. %  $\text{Cu}_2\text{Se}$  + 75 мол. %  $\text{GeSe}_2$ ; сплав 3 – 35 мол. %  $\text{Cu}_2\text{Se}$  + 35 мол. %  $\text{GeSe}_2$ .

ходным ( $U_1$ ) и одним эвтектическим ( $E$ ) равновесиями. Отметим, что вторую подсистему можно рассматривать как взаимную систему  $1.5\text{GeSe}_2 + \text{Cu}_2\text{SnSe}_3 \leftrightarrow 1.5\text{SnSe}_2 + \text{Cu}_2\text{GeSe}_3$ . Как видно из рис. 7, она является обратимо взаимной, т.е. не имеет квазибинарной диагонали. Это связано с тем, что решающую роль в распределении фазовых областей играют не исходные соединения, а образующиеся в системе широкие области твердых растворов на их основе.

*Политермические сечения фазовой диаграммы*

Ниже рассмотрен ряд политермических сечений фазовой диаграммы исследуемой системы в контексте с проекцией поверхности ликвидуса (рис. 7, табл. 3 и 4) и диаграммой твердофазных равновесий при 750 К (рис. 5).

**Разрез  $\text{Cu}_8\text{GeSe}_6$ –“ $\text{Cu}_8\text{SnSe}_6$ ”** (рис. 8) целиком расположен в области первичной кристаллизации  $\alpha$ -фазы. После первичной кристаллизации

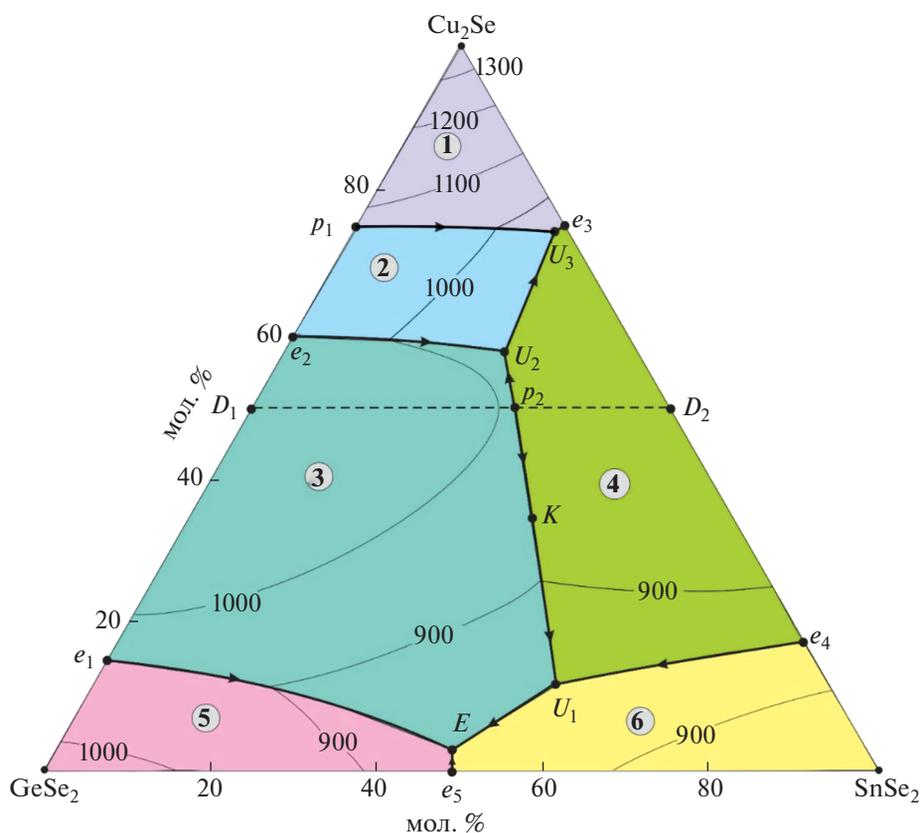


Рис. 7. Проекция поверхности ликвидуса системы  $\text{Cu}_2\text{Se}-\text{GeSe}_2-\text{SnSe}_2$ . Поля первичной кристаллизации фаз: 1 –  $\alpha$  ( $\text{Cu}_2\text{Se}$ ); 2 –  $\delta$  ( $\text{Cu}_8\text{GeSe}_6$ ); 3 –  $\gamma_1$  ( $\text{Cu}_2\text{GeSe}_3$ ); 4 –  $\gamma_2$  ( $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3$ ); 5 –  $\beta_1$  ( $\text{GeSe}_2$ ); 6 –  $\beta_2$  ( $\text{SnSe}_2$ ).

$\alpha$ -фазы в системе по перитектической реакции  $L + \alpha \leftrightarrow \delta$  кристаллизуется  $\delta$ -фаза на основе соединения НТ- $\text{Cu}_8\text{GeSe}_6$ , а по эвтектической реак-

ции  $L \leftrightarrow \alpha + \gamma_2$  – двухфазная смесь  $\alpha + \gamma_2$  (табл. 4, рис. 7, кривые  $p_1U_3$  и  $U_3e_3$ ).

Особенность данного разреза заключается в том, что область гомогенности  $\delta$ -фазы находится на его плоскости, вследствие этого в перитектической реакции  $L + \alpha \leftrightarrow \delta$  одновременно полностью расходятся обе исходные фазы. Поэтому в области составов, богатых  $\text{Cu}_8\text{GeSe}_6$ , указанная перитектическая реакция завершается образованием  $\delta$ -твердых растворов, которые непосредственно граничат с трехфазной областью  $L + \alpha + \delta$  (рис. 8). В области составов 15–85 мол. % кристаллизация завершается неинвариантной переходной реакцией  $L + \delta \leftrightarrow \alpha + \gamma_2$  ( $U_3$ ), в результате в субсолидусе образуется трехфазная область  $\alpha + \delta + \gamma_2$ .

**Разрез  $0.4\text{Cu}_8\text{GeSe}_6-\text{Cu}_2\text{SnSe}_3$**  (рис. 9) проходит через области первичной кристаллизации фаз  $\alpha$  (0–15 мол. %  $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3$ ),  $\delta$  (15–50 мол. %  $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3$ ) и  $\gamma_2$  (50–100 мол. %  $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3$ ). После первичной кристаллизации  $\alpha$ -фазы протекает неинвариантная перитектическая реакция  $L + \alpha \leftrightarrow \delta$ , в результате которой образуется трехфазная область  $L + \alpha + \delta$ . Эта реакция завершается при  $\sim 1040$  К избытком жидкой фазы и образованием двухфаз-

Таблица 4. Моновариантные равновесия в системе  $\text{Cu}_2\text{Se}-\text{GeSe}_2-\text{SnSe}_2$

Кривая на рис. 6	Равновесие	Температурный интервал, К
$e_1E$	$L \leftrightarrow \beta_1 + \gamma_1$	975–805
$e_5E$	$L \leftrightarrow \beta_1 + \beta_2$	815–805
$e_4U_1$	$L \leftrightarrow \beta_2 + \gamma_2$	860–845
$U_1E$	$L \leftrightarrow \beta_2 + \gamma_1$	845–805
$e_2U_2$	$L \leftrightarrow \gamma_1 + \delta$	1030–965
$p_2K$	$L + \gamma_1 \leftrightarrow \gamma_2$	985–925
$KU_1$	$L \leftrightarrow \gamma_1 + \gamma_2$	925–845
$p_2U_2$	$L + \gamma_1 \leftrightarrow \gamma_2$	985–965
$U_2U_3$	$L + \delta \leftrightarrow \gamma_2$	965–950
$p_1U_3$	$L + \alpha \leftrightarrow \delta$	1080–950
$U_3e_3$	$L \leftrightarrow \alpha + \gamma_2$	950–940

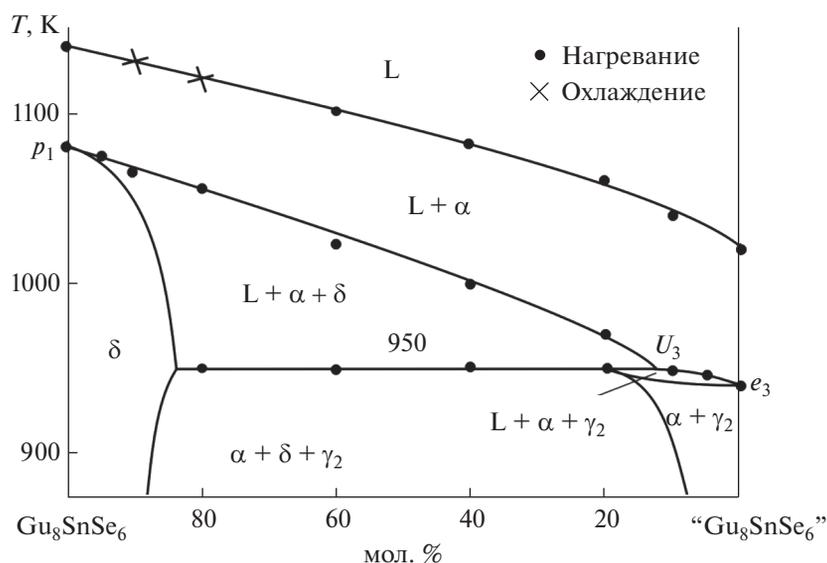


Рис. 8. Политермическое сечение  $\text{Cu}_8\text{GeSe}_6-\text{Cu}_8\text{SnSe}_6$ .

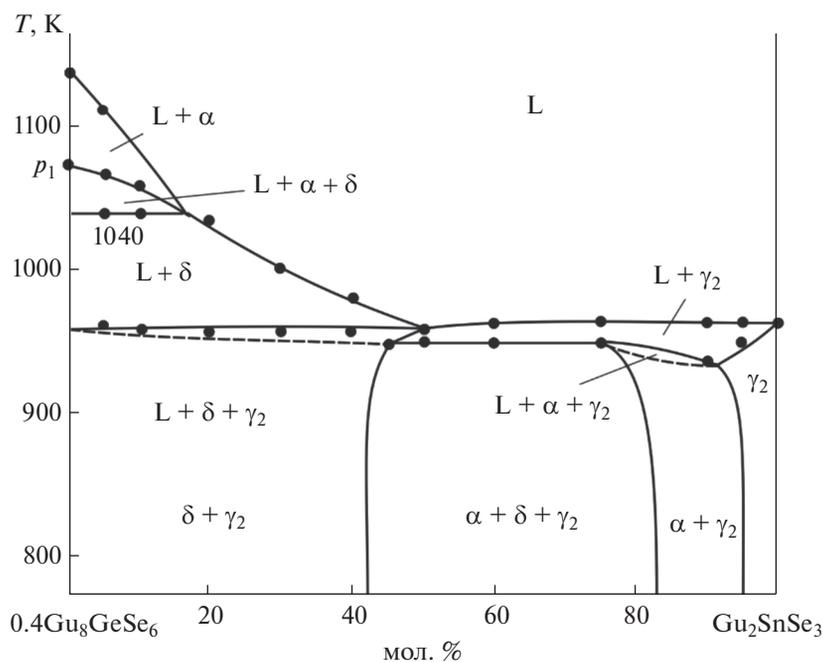


Рис. 9. Политермическое сечение  $0.4\text{Cu}_8\text{GeSe}_6-\text{Cu}_2\text{SnSe}_3$ .

ной области  $L + \delta$ . В этой области кристаллизация завершается реакцией  $L + \delta \leftrightarrow \gamma_2$  (табл. 4,  $U_2U_3$ ), и в субсолидусе формируется двухфазная область  $\delta + \gamma_2$ .

В области составов 45–80 мол. %  $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3$  переходная реакция  $L + \delta \leftrightarrow \alpha + \gamma_2$  (табл. 3,  $U_3$ ) завершается избытком  $\delta$ -фазы и образуется трехфазная область  $\alpha + \delta + \gamma_2$ . В областях, богатых  $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3$ , кристаллизация завершается равновесными процессами  $L \leftrightarrow \gamma_2$  и  $L \leftrightarrow \alpha + \gamma_2$  (табл. 4,  $U_3e_3$ ).

**Разрез  $\text{GeSe}_2-0.5\text{Cu}_2\text{SnSe}_3$**  (рис. 10). Ликвидус этой системы состоит из трех ветвей, отвечающих первичной кристаллизации  $\beta_1$ -,  $\gamma_1$ - и  $\gamma_2$ -фаз. Точки их пересечения отвечают началу моновариантных перитектической ( $p_2K$ ) и эвтектической ( $e_1E$ ) реакций. В результате этих реакций формируются трехфазные области  $L + \beta_1 + \gamma_1$  и  $L + \gamma_1 + \gamma_2$ . В области составов 80–95 мол. %  $\text{GeSe}_2$  кристаллизация завершается перитектической реакцией  $p_2K$  и образуется двухфазная область  $\beta_1 + \gamma_1$ .

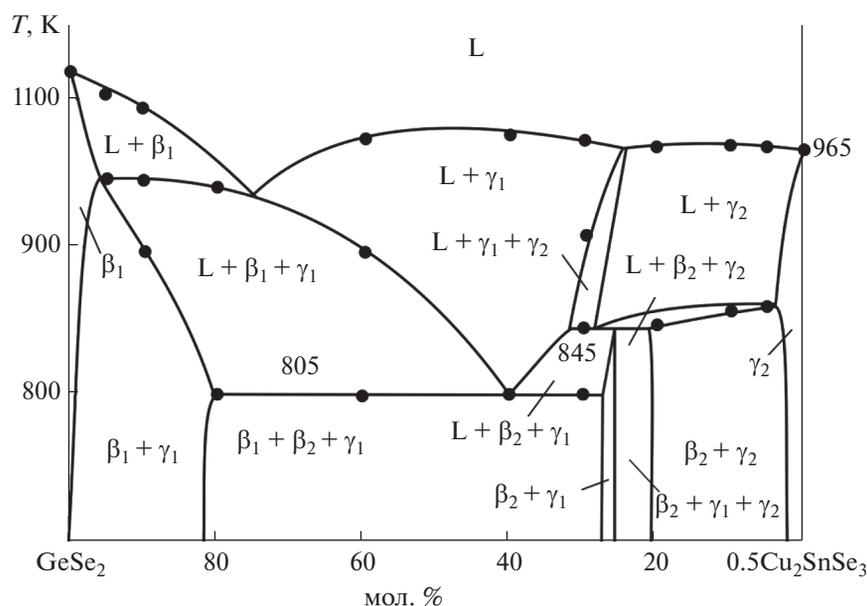


Рис. 10. Политермическое сечение  $\text{GeSe}_2\text{--}0.5\text{Cu}_2\text{SnSe}_3$ .

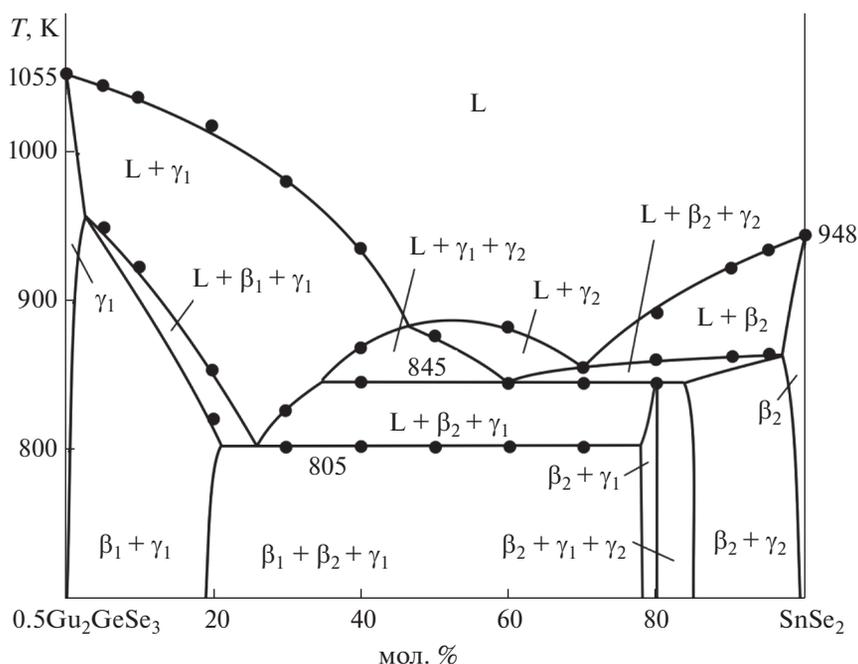


Рис. 11. Политермическое сечение  $0.5\text{Cu}_2\text{SnSe}_3\text{--}\text{SnSe}_2$ .

После первичной кристаллизации  $\gamma_2$ -фазы процесс продолжается по моновариантной эвтектической схеме  $L \leftrightarrow \beta_2 + \gamma_2$  ( $e_4 U_1$ ) и в области составов 5–20 мол. %  $\text{GeSe}_2$  завершается образованием двухфазной области  $\beta_2 + \gamma_2$ . В узком интервале составов (20–25 мол. %  $\text{GeSe}_2$ ) кристаллизация завершается переходной реакци-

ей  $U_1$  (845 К) и образуется трехфазная область  $\beta_2 + \gamma_1 + \gamma_2$ .

Горизонталь при 805 К ( $E$ ) отвечает невариантной кристаллизации тройной эвтектики  $\beta_1 + \beta_2 + \gamma_1$ .

**Разрез  $0.5\text{Cu}_2\text{GeSe}_3\text{--}\text{SnSe}_2$**  (рис. 11) пересекает поля первичной кристаллизации  $\gamma_1$ -,  $\gamma_2$ - и  $\beta_2$ -фаз.

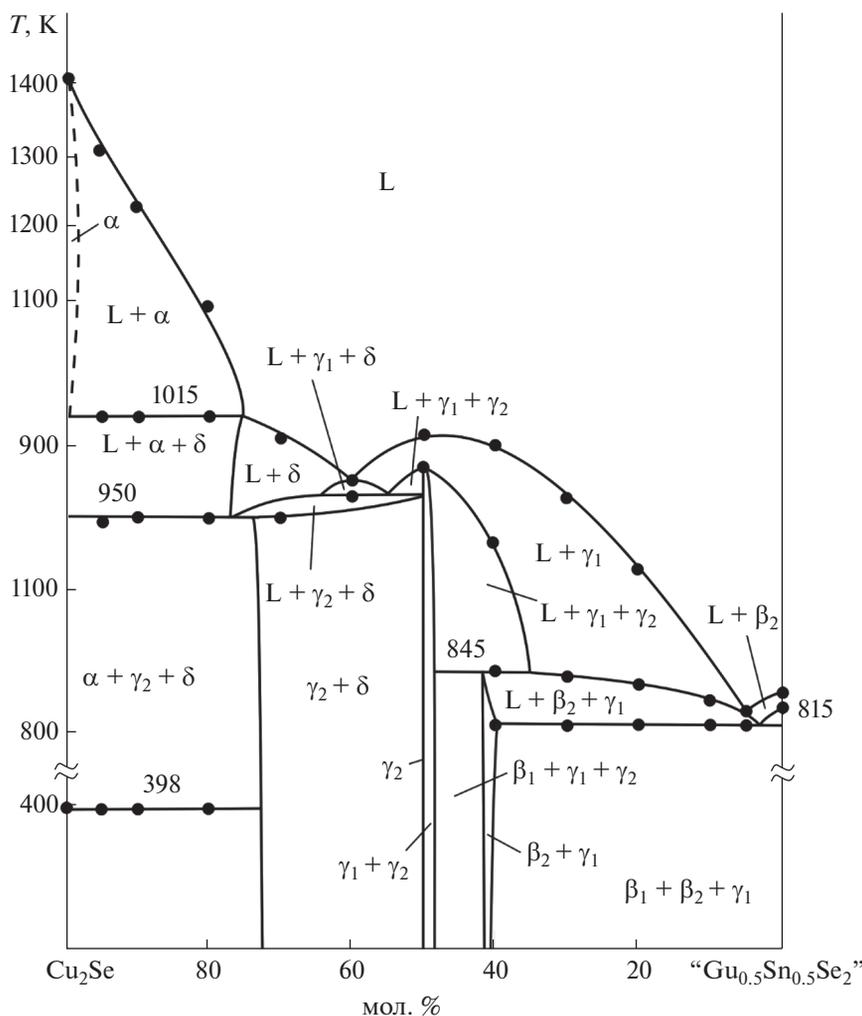


Рис. 12. Политермическое сечение  $\text{Cu}_2\text{Se}-\text{Ge}_{0.5}\text{Sn}_{0.5}\text{Se}_2$ .

Ниже ликвидуса наблюдаются моновариантные ( $e_1E$ ,  $U_1E$ ,  $KU_1$  и  $e_4U_1$ ) и невариантные ( $U_1$ ,  $E$ ) равновесия. При завершении кристаллизации по указанным реакциям образуется ряд двух- и трехфазных смесей.

Разрез  $\text{Cu}_2\text{Se}-\text{Ge}_{0.5}\text{Sn}_{0.5}\text{Se}_2$  (рис. 12) проходит через поля первичной кристаллизации  $\alpha$ -,  $\delta$ -,  $\gamma_1$ - и  $\gamma_2$ -фаз, а в субсолидусе пересекает четыре трехфазные области. Фазовые равновесия по этому разрезу нетрудно установить путем сопоставления рис. 11 с рис. 4 и 6.  $T-x$ -диаграмма этого разреза четко отражает невариантные переходные равновесия  $U_1$ ,  $U_2$ ,  $U_3$  и  $E$  (горизонталь при 845, 965, 950 и 805 К соответственно). Горизонталь при 398 К соответствует полиморфному переходу  $\alpha \leftrightarrow \text{LT-Cu}_2\text{Se}$ .

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Получена полная картина фазовых равновесий в квазитройной системе  $\text{Cu}_2\text{Se}-\text{GeSe}_2-\text{SnSe}_2$ ,

включающая диаграмму твердофазных равновесий при 750 К, проекцию поверхности ликвидуса и ряд политермических сечений фазовой диаграммы. В системе выявлены широкие области твердых растворов по квазибинарному разрезу  $\text{Cu}_2\text{GeSe}_3-\text{Cu}_2\text{SnSe}_3$ . Определены области первичной кристаллизации и гомогенности фаз, а также характер и температуры не- и моновариантных равновесий в исследуемой системе. Полученные новые фазы переменного состава представляют интерес как потенциально экологически безопасные термоэлектрические материалы.

### ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке Фонда развития науки при Президенте Азербайджанской Республики, грант EIF-BGM-4-RFTF-1/2017-21/11/4-M-12.

### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Sanghoon X.L., Tengfei L.J., Zhang L.Y.-H. Chalcogenide: From 3D to 2D and Beyond. Elsevier, 2019. 398 p. <https://doi.org/10.1016/C2017-0-03585-1>
2. Chen X., Yang J., Wu T. et al. // *Nanoscale*. 2018. V. 10. P. 15130. <https://doi.org/10.1039/C8NR05558K>
3. Peccerillo E., Durose K. // *MRS Energy Sustainability*. 2018. V. 5. P. 1. <https://doi.org/10.1557/mre.2018.10>
4. Yun B., Zhu H., Yuan J. et al. // *J. Mater. Chem. B*. 2020. V. 8. P. 4778. <https://doi.org/10.1039/D0TB00182A>
5. Xia Z., Fang H., Zhang X. et al. // *Chem. Mater.* 2018. V. 30. № 3. P. 1121. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.7b05104>
6. Wei T.R., Qin Y., Deng T. et al. // *Sci. China Mater.* 2019. V. 62. P. 8. <https://doi.org/10.1007/s40843-018-9314-5>
7. Mikuła A., Mars K., Nieroda P., Rutkowski P. // *Materials*. 2021. V. 14. P. 2635. <https://doi.org/10.3390/ma14102635>
8. Deng T., Qiu P., Xing T. // *J. Mater. Chem. A*. 2021. V. 9. P. 7946. <https://doi.org/10.1039/D0TA12042A>
9. Jiang B., Qiu P., Eikeland E. et al. // *J. Mater. Chem. C*. 2017. V. 5. № 4. P. 943. <https://doi.org/10.1039/c6tc05068a>
10. Siyar M., Cho J.-Y., Youn Y. et al. // *J. Mater. Chem. C*. 2018. V. 6. № 7. P. 1780. <https://doi.org/10.1039/C7TC05180H>
11. Chetty R., Prem-Kumar D.S., Falmbigl M. et al. // *Intermetallics*. 2014. V. 54. P. 1. <https://doi.org/10.1016/j.intermet.2014.05.006>
12. Иванов-Щиц А.К., Мулин И.В. Ионика твердого тела. Т. 1. СПб.: Изд-во С. Петерб. ун-та, 2000. 616 с.
13. Березин В.М., Вяткин Г.П. Суперионные полупроводниковые халькогениды. Челябинск, 2001. 135 с.
14. Liu H., Shi X., Xu F. et al. // *Nature Materials*. 2012. V. 11. P. 422. <https://doi.org/10.1038/nmat3273>
15. Бабанлы М.Б., Юсубов Ю.А., Абишев В.Т. Трехкомпонентные халькогениды на основе меди и серебра. Баку, 1993. 342 с.
16. Babanly M.B., Yusibov Yu.A., Babanly N.B. // *Intechweb. Org.* / Ed. Kara S. 2011. P. 57. <https://doi.org/10.5772/28934>
17. Liang X. // *Appl. Phys. Lett.* 2017. V. 111. P. 133902. <https://doi.org/10.1063/1.4997501>
18. Qiu P., Agne M. T., Liu Y. et al. // *Nature Commun.* 2018. V. 9. № 2910. <https://doi.org/10.1038/s41467-018-05248-8>
19. Babanly M.B., Mashadiyeva L.F., Babanly D.M. et al. // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2019. V. 64. № 13. P. 1649. <https://doi.org/10.1134/S0036023619130035>
20. Babanly M.B., Chulkov E.V., Aliev Z.S. et al. // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2017. V. 62. № 13. P. 1703. <https://doi.org/10.1134/S0036023617130034>
21. Zlomanov V.P., Khoviv A.M., Zavrzhnov A. Yu. // *Materials Sci.—Adv. Topics*. 2013. P. 103. <https://doi.org/10.5772/56700>
22. Imataliyeva S.Z., Babanly D.M., Tagiev D.B., Babanly M.B. // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2018. № 13. P. 1703. <https://doi.org/10.1134/S0036023618130041>
23. Alverdiyev I.J., Aliev Z.S., Bagheri S.M. et al. // *J. Alloys Compd.* 2017. V. 691. P. 255. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.08.251>
24. Mashadiyeva L.F., Gasanova Z.T., Yusibov Yu.A., Babanly M.B. // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2017. V. 62. № 5. P. 598. [Машадиева Л.Ф., Гасанова З.Т., Юсубов Ю.А., Бабанлы М.Б. // *Журн. неорган. химии*. 2017. Т. 62. № 5. С. 599.] <https://doi.org/10.1134/S0036023617050151>
25. Gasanova Z.T., Mashadiyeva L.F., Yusibov Yu.A., Babanly M.B. // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2017. V. 62. № 5. P. 591. [Гасанова З.Т., Машадиева Л.Ф., Юсубов Ю.А., Бабанлы М.Б. // *Журн. неорган. химии*. 2017. Т. 62. № 5. С. 592.] <https://doi.org/10.1134/S0036023617050126>
26. Mashadiyeva L.F., Gasanova Z.T., Yusibov Yu.A., Babanly M.B. // *Inorg. Mater.* 2018. V. 54. № 1. P. 8. [Машадиева Л.Ф., Гасанова З.Т., Юсубов Ю.А., Бабанлы М.Б. // *Неорган. материалы*. 2018. Т. 54. № 1. С. 11.] <https://doi.org/10.1134/S0020168518010090>
27. Ismailova E.N., Mashadiyeva L.F., Bakhtiyarly I.B., Babanly M.B. // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2019. V. 64. № 6. P. 801. [Исмаилова Э.Н., Машадиева Л.Ф., Бахтиярлы И.Б., Бабанлы М.Б. // *Журн. неорган. химии*. 2019. Т. 64. № 6. С. 646.] <https://doi.org/10.1134/S0036023619060093>
28. Binary Alloy Phase Diagrams // ASM International / Ed. Massalski T.V. Ohio: Materials Park, 1990. P. 3589. <https://doi.org/10.1002/adma.19910031215>
29. Абрикосов Н.Х., Банкаина В.Ф., Порецкая Л.В. и др. Полупроводниковые соединения, их получение и свойства. М., 1967. 252 с. [Abrikosov N.Kh.. *Semiconducting II–VI, IV–VI, and V–VI Compounds. Monographs in Semiconductor Physics*. Springer, 2013. 252 p.]. <https://doi.org/10.1007/978-1-4899-6373-4>
30. Gulay L., Daszkiewicz M., Strok O., Pietraszko A. // *Chem. Met. Alloys*. 2011. V. 4. P. 200. <https://doi.org/10.30970/cma4.0184>
31. Dittmar G., Schafer H. // *Acta Crystallogr.* 1976. V. 32. P. 2726. <https://doi.org/10.1107/s0567740876008704>
32. Tomashik V. Copper-germanium-selenium // *Ternary Alloys*. V. 2. 2005. P. 288.
33. Onoda M., Ishii M., Pattison P. et al. // *J. Solid State Chem.* 1999. V. 146. P. 355. <https://doi.org/10.1006/jssc.1999.8362>
34. Мороз В.Н. // *Изв. Акад. наук СССР. Неорган. материалы*. 1990. Т. 26. С. 1830.

35. *Marcano G., Ieves L.* // J. Appl. Phys. 2000. V. 87. № 3. P. 1284.  
<https://doi.org/10.1063/1.372010>
36. *Parasyuk O.V., Gulay L.D., Romanyuk Ya.E., Piskach L.V.* // J. Alloys Compd. 2001. V. 329. P. 202.  
[https://doi.org/10.1016/s0925-8388\(01\)01606-1](https://doi.org/10.1016/s0925-8388(01)01606-1)
37. *Lychmanyuk O.S., Gulay L.D., Olekseyuk I.D. et al.* // Pol. J. Chem. 2007. V. 81. № 3. P. 353.
38. *Sharma B.B.* // Phys. Status Solidi. A. 1970. V. 2. № 1. P. 13.  
<https://doi.org/10.1002/pssa.19700020125>
39. *Rivet J., Laruelle P., Flahaut J.* // Bull. Soc. Chim. Fr. 1970. V. 5. P. 1667.
40. *Berger L.I., Kotina E.K.* // Inorg. Mater. (Engl. Trans.). 1973. V. 9. № 3. P. 330.
41. *Зотова Т.В., Карагодин Ю.А.* // Сб. научн. трудов по пробл. микроэл. (хим.-технол. серия). 1975. Т. 21. С. 57.
42. *Olekseyuk I.D., Parasyuk O.V., Piskach L.V. et al.* Quasi-Ternary Systems of Chalcogenides. Lutsk: Vega Publish, 1999. V. 1. P. 168.
43. *Палатник Л.С., Комник Ю.Ф., Белова Е.К., Атрошченко Л.В.* // Кристаллография. 1961. Т. 6. № 6. С. 960.
44. *Sharma B.B., Ayyar R., Singh H.* // Phys. Status Solidi A. 1977. V. 40. № 2. P. 691.  
<https://doi.org/10.1002/pssa.2210400237>
45. *Marcano G., de Chalbaud L.M., Rincon C., Sanchez-Perez G.* // Mater. Lett. 2002. V. 53. P. 151.  
[https://doi.org/10.1016/S0167-577X\(01\)00466-9](https://doi.org/10.1016/S0167-577X(01)00466-9)
46. *Караханова М.И., Соколова Л.П., Новоселова А.В.* // Изв. Акад. наук СССР. Неорган. материалы. 1976. Т. 12. С. 1221.
47. *Эмсли Дж.* Элементы. М.: Мир, 1993. С. 256.
48. *Lutsyk V.I., Vorob'eva V.P., Shodorova S.Ya.* // Russ. J. Phys. Chem. 2015. V. 89. № 13. P. 2331.  
<https://doi.org/10.1134/S0036024415130245>
49. *Lutsyk V.I., Vorob'eva V.P.* // Russ. J. Phys. Chem. A. 2017. V. 91. № 13. P. 2593.  
<https://doi.org/10.1134/S0036024417130131>