

**Міністерство освіти і науки України**  
**Волинський національний університет імені Лесі Українки**

*Кваліфікаційна наукова  
праця на правах рукопису*

**СЕЛЕЗЕНЬ АНДРІЙ ОЛЕГОВИЧ**

УДК 544.344(043.5)

**ДИСЕРТАЦІЯ**

**ФАЗОВІ РІВНОВАГИ В СИСТЕМАХ  $Tl_2Se-CdSe-Si(Ge, Sn)Se_2$   
ТА СПОРІДНЕНИХ, КРИСТАЛІЧНА СТРУКТУРА І ВЛАСТИВОСТІ  
ПРОМІЖНИХ ФАЗ**

Спеціальність 102 Хімія

Галузь знань 10 Природничі науки

Подається на здобуття наукового ступеня доктора філософії  
з галузі знань 10 Природничі науки за спеціальністю 102 Хімія

Дисертація містить результати власних досліджень. Використання ідей, результатів і текстів  
інших авторів мають посилання на відповідне джерело

\_\_\_\_\_ / А. О. Селезень

Науковий керівник – Піскач Людмила Василівна,  
кандидат хімічних наук, професор

**Луцьк–2023**

## АНОТАЦІЯ

*Селезень А. О.* Фазові рівноваги в системах  $Tl_2Se-CdSe-Si(Ge, Sn)Se_2$  та споріднених, кристалічна структура і властивості проміжних фаз. Кваліфікаційна наукова робота на правах рукопису. Дисертація на здобуття наукового ступеня доктора філософії у галузі знань 10–Природничі науки зі спеціальності 102–Хімія. Волинський національний університет імені Лесі Українки Міністерства освіти і науки України. Луцьк, 2023.

Отримання нових матеріалів з наперед заданими властивостями, що відповідають вимогам сучасної техніки, залишається актуальним завданням напівпровідникового матеріалознавства. Ускладнення досліджуваних систем і проміжних фаз, які в них утворюються, стало одним із основних напрямків такого пошуку. Серед складних систем важливе місце займають квазіпотрійні халькогенідні системи  $Tl_2X-CdX-Si(Ge, Sn)X_2$ . У багатьох аналогічних системах встановлено існування тетрарних сполук з Аргентумом, Купрумом, Талієм, лужними металами різного мольного співвідношення елементів, наприклад 2:1:1:4 ( $Cu_2CdGeSe_4$ ,  $Ag_2FeSnS_4$ ,  $Tl_2HgSi(Ge)S(Se)_2$ ,  $Li_2CdGe(Sn)Se_4$ ), 2:1:2:6 ( $Na_2CdGe_2S(Se)_6$ ) чи 2:1:3:8 ( $Cu_2CdSn_3S_8$ ,  $Ag_2FeSn_3S_8$ ,  $Cs_2CdGe_3Se_8$ ). Такі речовини є анізотропними, мають високу термічну стабільність, володіють оптичними властивостями та можуть використовуватись як складові частини для виготовлення світлодіодів, лазерних та оптичних установок, накопичувачів пам'яті та в інших областях нелінійно-оптичних застосувань. Встановлення взаємозв'язку між складами сполук і їх властивостями дозволяє здійснювати цілеспрямований пошук нових матеріалів.

Побудова діаграм стану є важливою для правильного вибору методів та умов для одержання матеріалів необхідних фаз. Систематичного дослідження кадмієвмісних систем  $Tl_2Se-CdSe-Si(Ge, Sn)Se_2$  не проводилося. Тому актуальним є вивчення характеру взаємодії у таких системах, яке дозволить встановити температурні та концентраційні межі існування нових тетрарних

проміжних сполук та твердих розчинів на їх основі із подальшим вивченням їх властивостей та прогнозуванням практичного застосування.

Таким чином, квазіпотрійні системи  $Tl_2Se-CdSe-Si(Ge, Sn)Se_2$  та споріднені є перспективним об'єктом досліджень, що дозволить розширити базу даних про нові халькогенідні напівпровідники.

У *вступі* окреслено актуальність теми поданого дослідження, наведено зв'язок роботи з науковими темами, у рамках яких вона виконана. Приведено мету та завдання, визначено об'єкт та предмет дослідження. Наведено інформацію про методологічну основу експерименту та про новизну отриманих даних. Обґрунтовано практичне значення одержаних результатів та представлено дані про їх апробацію, додається список публікацій, де вказується особистий внесок здобувача. Також наведено інформацію про структуру та обсяг дисертаційного дослідження.

*Перший розділ* дисертації містить дані проведеного аналізу літературних джерел. Тут представлено діаграми стану бінарних халькогенідних систем  $Tl-X$ ,  $B^{II}-X$ ,  $D^{IV}-X$ , а також квазібінарних  $Tl_2X-B^{II}X$ ,  $B^{II}X-D^{IV}X_2$  та  $Tl_2X-D^{IV}X_2$ , на основі яких утворені квазіпотрійні системи, що представлені халькогенідами Талію, d-елементів II групи ( $B^{II} - Zn, Cd$ ) та p-елементів IV ( $D^{IV} - Si, Ge, Sn$ ) груп періодичної системи елементів. Наведено інформацію про деякі кристалохімічні, фізико-хімічні параметри бінарних та тернарних сполук, що утворюють відповідні квазіпотрійні системи. Також приводиться інформація про відомі тетрарні халькогеніди у подібних системах з описом деяких властивостей. На основі аналізу літературних джерел приводяться висновки про можливість утворення тернарних, тетрарних сполук та твердих розчинів на їх основі у вищевказаних системах.

*Другий розділ* містить характеристику вихідних речовин, підібраних режимів та методів синтезу, інформацію про установки для одержання та дослідження синтезованих зразків доступними методами фізико-хімічного аналізу.

*Третій розділ* містить дані по дослідженню фазових рівноваг у квазіпотрійних системах  $\text{Tl}_2\text{Se}-\text{CdSe}-\text{Si}(\text{Ge}, \text{Sn})\text{Se}_2$ .

У системі  $\text{Tl}_2\text{Se}-\text{CdSe}-\text{SiSe}_2$  вперше встановлено утворення двох нових тетраарних сполук:  $\text{Tl}_2\text{CdSiSe}_4$ , що кристалізується в тетрагональній *ПГ I-42m*, та  $\text{Tl}_2\text{CdSi}_3\text{Se}_8$  – в ромбічній *ПГ P2<sub>1</sub>2<sub>1</sub>2<sub>1</sub>*. Також встановлено спосіб утворення тернарної сполуки  $\text{Tl}_2\text{Si}_2\text{Se}_5$ . Побудовано ізотермічний переріз даної системи при 570 К та окремі політермічні перерізи. Розчинність на основі компонентів цієї системи є незначна.

У системі  $\text{Tl}_2\text{Se}-\text{CdSe}-\text{GeSe}_2$  вперше виявлено утворення двох нових тетраарних сполук  $\text{Tl}_2\text{CdGeSe}_4$  (*ПГ I-42m*) та  $\text{Tl}_2\text{CdGe}_3\text{Se}_8$  (*ПГ P2<sub>1</sub>2<sub>1</sub>2<sub>1</sub>*). Побудовано ізотермічний переріз системи при 570 К та окремі політермічні перерізи. За результатами вивчення фазових рівноваг побудовано проекцію поверхні ліквідусу. Розчинність на основі компонентів цієї системи менша 5 мол. %.

У системі  $\text{Tl}_2\text{Se}-\text{CdSe}-\text{SnSe}_2$  вперше виявлено утворення однієї нової тетраарної сполуки  $\text{Tl}_2\text{CdSnSe}_4$  (*ПГ I-42m*). Побудовано ізотермічний переріз даної системи при 570 К, окремі політермічні перерізи, проекцію поверхні ліквідусу та просторові діаграми стану трьох підсистем:  $\text{Tl}_2\text{Se}-\text{CdSe}-\text{Tl}_4\text{SnSe}_4$ ,  $\text{Tl}_4\text{SnSe}_4-\text{CdSe}-\text{Tl}_2\text{SnSe}_3$  та  $\text{Tl}_2\text{SnSe}_3-\text{CdSe}-\text{SnSe}_2$ . Розчинність на основі  $\text{Tl}_4\text{SnSe}_4$  досягає 10 мол. % по перерізу, а на основі інших компонентів складає 2-3 мол. %.

У *четвертому розділі* наведено результати дослідження фазових рівноваг у споріднених квазіпотрійних системах. Зокрема, у системі  $\text{Tl}_2\text{S}-\text{CdS}-\text{GeS}_2$  вперше встановлено утворення нових тетраарних халькогенідів  $\text{Tl}_2\text{CdGe}_2\text{S}_6$  (*ПГ R3*) та  $\text{Tl}_2\text{CdGe}_3\text{S}_8$  (*ПГ P2<sub>1</sub>2<sub>1</sub>2<sub>1</sub>*). Побудовано ізотермічний переріз системи при 570 К. Розчинність на основі  $\text{Tl}_2\text{S}$  сягає 10 мол. %  $\text{CdS}$ , на основі інших компонентів незначна.

У системі  $\text{Tl}_2\text{S}-\text{CdS}-\text{SnS}_2$  вперше встановлено утворення двох нових тетраарних сполук  $\text{Tl}_2\text{CdSn}_2\text{S}_6$  (*P6<sub>3</sub>/mmc*) та  $\text{Tl}_2\text{CdSn}_3\text{S}_8$ . Побудовано ізотермічний

переріз системи при 570 К. Розчинність на основі вихідних компонентів є 2-3 мол. %.

У системі  $\text{Tl}_2\text{Se}-\text{ZnSe}-\text{GeSe}_2$  вперше виявлено нову тетраарну сполуку  $\text{Tl}_2\text{ZnGe}_3\text{Se}_8$ . Побудовано ізотермічний переріз системи при 570 К та два політермічні перерізи. Розчинність на основі  $\text{CdSe}$  становить 10 мол. %, на основі  $\text{Tl}_4\text{GeSe}_4$  та  $\text{Tl}_2\text{GeSe}_3$  – 5 мол. %, на основі інших компонентів менше 3 мол. %.

У системі  $\text{Tl}_2\text{Se}-\text{ZnSe}-\text{SnSe}_2$  вперше виявлено нову тетраарну сполуку  $\text{Tl}_2\text{ZnSnSe}_4$ . Побудовано ізотермічний переріз даної системи при 570 К та два політермічні перерізи. Розчинність на основі  $\text{CdSe}$  досягає 10 мол. %, на основі  $\text{Tl}_4\text{SnSe}_4$  – 5 мол. %, а на основі інших компонентів є менше 3 мол. %.

Вперше досліджено характер взаємодії в системі  $\text{Tl}_2\text{Te}-\text{SiTe}_2$  та встановлено утворення чотирьох нових тернарних сполук  $\text{Tl}_{18}\text{SiTe}_{11}$ ,  $\text{Tl}_4\text{SiTe}_4$ ,  $\text{Tl}_2\text{SiTe}_3$  та  $\text{Tl}_2\text{Si}_2\text{Te}_5$ . Сполука  $\text{Tl}_2\text{SiTe}_3$  виступає компонентом квазіподвійних систем  $\text{Tl}_2\text{SiTe}_3-\text{Cd}(\text{Hg})\text{Te}$ , у яких вперше встановлено утворення тетраарних сполук  $\text{Tl}_2\text{CdSiTe}_4$  та  $\text{Tl}_2\text{HgSiTe}_4$ , що мають при 470 К область гомогенності до 5 мол. % зі сторони тернарної сполуки.

У *п'ятому розділі* наведено результати розшифрування кристалічної структури знайдених десяти тетраарних сполук методами порошку та монокристалу: п'яти складу 2:1:1:4 { $\text{Tl}_2\text{CdSiSe}_4$ ,  $\text{Tl}_2\text{CdGeSe}_4$ ,  $\text{Tl}_2\text{CdSnSe}_4$ ,  $\text{Tl}_2\text{CdSiTe}_4$ ,  $\text{Tl}_2\text{HgSiTe}_4$  (*ПГ I-42m*)}, двох складу 2:1:2:6 { $\text{Tl}_2\text{CdGe}_2\text{S}_6$  (*ПГ R3*) та  $\text{Tl}_2\text{CdSn}_2\text{S}_6$  (*ПГ P6<sub>3</sub>/mmc*)} і трьох складу 2:1:3:8 { $\text{Tl}_2\text{CdGe}_3\text{S}_8$  та  $\text{Tl}_2\text{CdSi}(\text{Ge})_3\text{Se}_8$  (*ПГ P2<sub>1</sub>2<sub>1</sub>2<sub>1</sub>*)}. Наведено дані про розташування атомів сполук в елементарній комірниці та їх координаційне оточення.

У *цьому розділі* також наведено інформацію про властивості отриманих нових халькогенідів: підтвердження якісного та кількісного складу, результати розшифрування електронної структури, параметри оптичних властивостей для нових тетраарних сполук та запропоновано їх можливе практичне застосування.

**Ключові слова:** халькогеніди, тернарні сполуки, тетраарні сполуки, фазові рівноваги, ізотермічний переріз, політермічний переріз, проекція

поверхні ліквідусу, твердий розчин, генерація другої гармоніки, просторова діаграма стану, область гомогенності, кристалічна структура, електронна структура, оптичні та нелінійно-оптичні властивості.

## ANNOTATION

*Andrii O. Selezen.* Phase equilibria in the  $\text{Tl}_2\text{Se}-\text{CdSe}-\text{Si}(\text{Ge}, \text{Sn})\text{Se}_2$  and related systems, crystal structure and properties of intermediate phases. Qualifying scientific work equated to manuscript. Ph.D. thesis, field of knowledge 10 – Natural sciences, specialty 102 – Chemistry. Lesya Ukrainka Volyn National University of the Ministry of Education and Science of Ukraine. Lutsk, 2023.

Production of new materials with pre-set properties that meet the requirements of modern technology remains a current challenge of semiconductor materials science. The complication of the investigated systems and the intermediate phases that are formed became one of the main directions of research. Quasi-ternary chalcogenide systems  $\text{Tl}_2\text{X}-\text{CdX}-\text{Si}(\text{Ge}, \text{Sn})\text{X}_2$  occupy an important place among such complex systems. The existence of quaternary compounds with thallium, alkali metals, and silver (copper) was established in many similar systems, with various molar ratios of elements such as 2:1:1:4 ( $\text{Cu}_2\text{CdGeSe}_4$ ,  $\text{Ag}_2\text{FeSnS}_4$ ,  $\text{Li}_2\text{CdGe}(\text{Sn})\text{Se}_4$ ), 2:1:2:6 ( $\text{Na}_2\text{CdGe}_2\text{Se}_6$ ) and 2:1:3:8 ( $\text{Cs}_2\text{CdGe}_3\text{Se}_8$ ,  $\text{Cu}_2\text{CdSn}_3\text{S}_8$ ,  $\text{Ag}_2\text{FeSn}_3\text{S}_8$ ). Such compounds are often anisotropic, have high thermal stability, valuable optical properties, and can be used as components for the manufacture of LEDs, laser, optical and memory devices and in other fields of nonlinear optical applications. Establishing a relationship between the composition of compounds and their properties allows for a purposeful search for new materials.

Investigation of phase diagrams is an important tool for correct selection of methods and conditions for obtaining materials of the necessary phases. No systematic research of the  $\text{Tl}_2\text{Se}-\text{CdSe}-\text{Si}(\text{Ge}, \text{Sn})\text{Se}_2$  systems was performed. Therefore, a study the nature of the interaction in the  $\text{Tl}_2\text{Se}-\text{CdSe}-\text{Si}(\text{Ge}, \text{Sn})\text{Se}_2$  and related systems is relevant, to determine the temperature and concentration ranges of the existence of new quaternary intermediate compounds and their solid solutions,

with further investigation of their properties and suggestions of possible practical applications.

Thus, the quasi-ternary  $\text{Tl}_2\text{Se}-\text{CdSe}-\text{Si}(\text{Ge}, \text{Sn})\text{Se}_2$  and related systems are a promising research object which will expand the database of new chalcogenide semiconductors.

The *Introduction* outlines the relevance of the topic of this research and its relationship with the scientific programs within which it was performed. The objective and tasks are formulated, and the object and subject of the research are defined. Information on the methodological basis of the experiment and on the novelty of obtained data is provided. Information on the structure and scope of the Ph.D. thesis is also provided.

*Section One* of the thesis contains data on the analysis of literature sources. Phase diagrams of the binary  $\text{Tl}-\text{X}$ ,  $\text{B}^{\text{II}}-\text{X}$ ,  $\text{D}^{\text{IV}}-\text{X}$ , and quasi-binary  $\text{Tl}_2\text{X}-\text{B}^{\text{II}}\text{X}$ ,  $\text{B}^{\text{II}}\text{X}-\text{D}^{\text{IV}}\text{X}_2$ , and  $\text{Tl}_2\text{X}-\text{D}^{\text{IV}}\text{X}_2$  chalcogenide systems are presented, which form the basis of the quasi-ternary systems represented by thallium, d-elements of Group II ( $\text{B}^{\text{II}} - \text{Zn}, \text{Cd}$ ), and p-elements of Group IV ( $\text{D}^{\text{IV}} - \text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}$ ) of the Periodic System of elements. Information on some crystal chemical and physico-chemical parameters of binary and ternary compounds that form the corresponding quasi-ternary systems is presented. There is also data on known quaternary chalcogenides in similar systems with a description of some properties. Based on the analysis of literature information, the conclusions about the possibility of the formation of ternary and quaternary compounds and their solid solutions in the above systems are made.

*Section Two* contains the characteristics of the starting substances, selected methods and techniques of synthesis, and information on the equipment for synthesis and investigation of the synthesized samples.

*Section Three* contains results of the study of phase equilibria in the quasi-ternary systems  $\text{Tl}_2\text{Se}-\text{CdSe}-\text{Si}(\text{Ge}, \text{Sn})\text{Se}_2$ .

The formation of two new quaternary compounds was established for the first time in the  $\text{Tl}_2\text{Se}-\text{CdSe}-\text{SiSe}_2$  system,  $\text{Tl}_2\text{CdSiSe}_4$  which crystallizes in the tetragonal

symmetry (*SG I-42m*) and  $\text{Tl}_2\text{CdSi}_3\text{Se}_8$  which is orthorhombic (*SG P2<sub>1</sub>2<sub>1</sub>2<sub>1</sub>*). The method of formation of the ternary compound  $\text{Tl}_2\text{Si}_2\text{Se}_5$  was also determined. The isothermal section of this system at 570 K and several vertical sections were plotted. Solid solubility ranges of the components of this system is negligible.

The formation of two new quaternary compounds  $\text{Tl}_2\text{CdGeSe}_4$  (*SG I-42m*) and  $\text{Tl}_2\text{CdGe}_3\text{Se}_8$  (*SG P2<sub>1</sub>2<sub>1</sub>2<sub>1</sub>*) was established for the first time in the  $\text{Tl}_2\text{Se}-\text{CdSe}-\text{GeSe}_2$  system. The isothermal section of this system at 570 K and several vertical sections were investigated. Liquidus surface projection was plotted from the results of the study of phase equilibria. Solid solubility in the components of this system is under 5 mol. %.

The formation of a new quaternary compound  $\text{Tl}_2\text{CdSnSe}_4$  (*SG I-42m*) was found in the  $\text{Tl}_2\text{Se}-\text{CdSe}-\text{SnSe}_2$  system. The isothermal section at 570 K, several vertical sections, liquidus surface projection of the system, and the spatial phase diagrams of three subsystems  $\text{Tl}_2\text{Se}-\text{CdSe}-\text{Tl}_4\text{SnSe}_4$ ,  $\text{Tl}_4\text{SnSe}_4-\text{CdSe}-\text{Tl}_2\text{SnSe}_3$  and  $\text{Tl}_2\text{SnSe}_3-\text{CdSe}-\text{GeSe}_2$  were constructed. Solid solubility based on  $\text{Tl}_4\text{SnSe}_4$  reaches 10 mol. % CdSe, and for other components is ~2-3 mol. %.

*Section Four* presents the results of the study of phase equilibria in related quasi-ternary systems. For instance, the formation of new quaternary chalcogenides  $\text{Tl}_2\text{CdGe}_2\text{S}_6$  (*SG R3*) and  $\text{Tl}_2\text{CdGe}_3\text{S}_8$  (*SG P2<sub>1</sub>2<sub>1</sub>2<sub>1</sub>*) was established for the first time in the  $\text{Tl}_2\text{S}-\text{CdS}-\text{GeS}_2$  system. Isothermal section of this system at 570 K was plotted. Solid solubility in  $\text{Tl}_2\text{S}$  reaches 10 mol.% CdS, and in other components is negligible.

The formation of two new quaternary compounds  $\text{Tl}_2\text{CdSn}_2\text{S}_6$  (*P6<sub>3</sub>/mmc*) and  $\text{Tl}_2\text{CdSn}_3\text{S}_8$  in the  $\text{Tl}_2\text{S}-\text{CdS}-\text{SnS}_2$  system was established for the first time. Isothermal section of the system at 570 K was constructed. Solid solubility based on the components of this system is 2-3 mol. %.

A new quaternary compound  $\text{Tl}_2\text{ZnGe}_3\text{Se}_8$  was found in the  $\text{Tl}_2\text{Se}-\text{ZnSe}-\text{GeSe}_2$  system for the first time. Isothermal section of the system at 570 K and two vertical sections were investigated. Solid solubility in CdSe is 10 mol.%, in  $\text{Tl}_4\text{GeSe}_4$  and  $\text{Tl}_2\text{GeSe}_3$  5 mol. %, and in other components is under 3 mol. %.



A new quaternary compound  $\text{Tl}_2\text{ZnSnSe}_4$  was found in the  $\text{Tl}_2\text{Se}-\text{ZnSe}-\text{SnSe}_2$  system. Isothermal section of the system at 570 K and two vertical sections were plotted. Solid solubility range of CdSe reaches 10 mol. %, of  $\text{Tl}_4\text{GeSe}_4$  is 5 mol. %, and of other components is less than 3 mol. %.

The nature of the interaction in the  $\text{Tl}_2\text{Te}-\text{SiTe}_2$  system was investigated for the first time, and the formation of four new ternary compounds  $\text{Tl}_{18}\text{SiTe}_{11}$ ,  $\text{Tl}_4\text{SiTe}_4$ ,  $\text{Tl}_2\text{SiTe}_3$ , and  $\text{Tl}_2\text{Si}_2\text{Te}_5$  was established. The  $\text{Tl}_2\text{SiTe}_3$  compound is a component of the quasi-ternary systems  $\text{Tl}_2\text{SiTe}_3-\text{Cd}(\text{Hg})\text{Te}$  where the formation of quaternary compounds  $\text{Tl}_2\text{CdSiTe}_4$  and  $\text{Tl}_2\text{HgSiTe}_4$  was established for the first time. Each has a homogeneity region of up to 5 mol at 470 K from the side of the ternary compound.

*Section Five* presents the results of the crystal structure determination for the ten found quaternary compounds by X-ray powder and single crystal methods. Five of these are the 2:1:1:4 composition ( $\text{Tl}_2\text{CdSiSe}_4$ ,  $\text{Tl}_2\text{CdGeSe}_4$ ,  $\text{Tl}_2\text{CdSnSe}_4$ ,  $\text{Tl}_2\text{CdSiTe}_4$ ,  $\text{Tl}_2\text{HgSiTe}_4$  (*SG I-42m*)), two of the 2:1:2:6 composition ( $\text{Tl}_2\text{CdGe}_2\text{S}_6$  (*SG R3*) and  $\text{Tl}_2\text{CdSn}_2\text{S}_6$  (*SG P6<sub>3</sub>/mmc*)), and three are the 2:1:3:8 composition ( $\text{Tl}_2\text{CdGe}_3\text{S}_8$  and  $\text{Tl}_2\text{CdSi}(\text{Ge})_3\text{Se}_8$  (*SG P2<sub>1</sub>2<sub>1</sub>2<sub>1</sub>*)). Data on the arrangement of atoms of compounds in the unit cell and their coordination surrounding are presented.

Information on some properties of obtained new quaternary chalcogenides is also provided such as confirmation of qualitative and quantitative composition, the results of electronic structure determination, the parameters of optical properties for new quaternary compounds. Their possible practical applications are suggested.

**Keywords:** chalcogenides, ternary compounds, quaternary compounds, phase equilibria, isothermal section, vertical section, liquidus surface projection, solid solution, second harmonic generation, spatial phase diagram, homogeneity region, crystal structure, electronic structure, optical and nonlinear-optical properties.

## СПИСОК НАУКОВИХ ПУБЛІКАЦІЙ ЗДОБУВАЧА ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

– *статті в наукових фахових виданнях:*

1. Олексеюк І., Селезень А., Смітюх О., Гулай Л., Піскач Л. Тетрарні халькогеніди систем  $Tl_2X-B^{II}X-D^{IV}X_2$  ( $B^{II}$  – Cd, Hg,  $D^{IV}$  – Si, Ge; X – Se, Te). *Проблеми хімії та сталого розвитку*. 2021. Вип. 2. С. 26–37 (doi: <https://doi.org/10.32782/pcsd-2021-2-5>). Особистий внесок здобувача – проведення синтезу та дослідження зразків методами рентгенофазового, рентгеноструктурного та диференційно-термічного аналізів, участь в обговоренні результатів та написанні статті.

– *статті в наукових виданнях, що включені у міжнародну базу Scopus:*

2. Selezen A.O., Piskach L.V., Parasyuk O.V. et al. The  $Tl_2SnSe_3$ -CdSe System and the Crystal Structure of the  $Tl_2CdSnSe_4$  Compound. *J. Phase Equilib. Diffus.* 2019. V. 40. P. 797–801 (doi: <https://doi.org/10.1007/s11669-019-00770-8>). Особистий внесок здобувача – проведення синтезу та дослідження зразків методами рентгенофазового, рентгеноструктурного, диференційно-термічного та мікроструктурного аналізів, участь в обговоренні результатів та написанні статті.

3. Selezen A.O., Olekseyuk I.D., Myronchuk G.L., Smityukh O.V., Piskach L.V. Synthesis and structure of the new semiconductor compounds  $Tl_2B^{II}D^{IV}X_4$  ( $B^{II}$  – Cd, Hg;  $D^{IV}$  – Si, Ge; X – Se, Te) and isothermal sections of the  $Tl_2Se$ –CdSe–Ge(Sn)Se<sub>2</sub> systems at 570 K. 2020. *Journal of Solid State Chemistry*. V. 289. P. 121422 (doi: <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2020.121422>). Особистий внесок здобувача – проведення синтезу та дослідження зразків методами рентгенофазового, рентгеноструктурного, диференційно-термічного та мікроструктурного аналізів, участь в дослідженні спектрів поглинання, обговоренні результатів та написанні статті.

4. Tuan V.Vu, Lavrentyev A.A., Gabrelian B.V., Selezen A.O., Piskach L.V., Myronchuk G.L., Denysyuk M., Tkach V.A., Phamh Kh.D., Khyzhun O.Y. Crystal growth, electronic and optical properties of  $Tl_2CdSnSe_4$ , a recently discovered

prospective semiconductor for application in thin film solar cells and optoelectronics. *Optical Materials*. 2021. V. 111. P. 110656. (doi: <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2020.110656>) Особистий внесок здобувача – проведення синтезу та дослідження зразка методами рентгенофазового, рентгеноструктурного та мікроструктурного аналізів, участь в дослідженні фізичних властивостей, обговоренні результатів та написанні статті.

5. Vu T.V., Lavrentyev A.A., Gabrelian B.V., Selezhen A.O., Olekseyuk I.D., Piskach L.V., Myronchuk G.L., Denysyuk M., Tkach V.A., Hieu N.N., Pham Kh.D., Khyzhun O.Y. Quaternary  $Tl_2CdGeSe_4$  selenide: Electronic structure and optical properties of a novel semiconductor for potential application in optoelectronics. *Journal of Solid and State Chemistry*. 2021. V. 302. P. 122453. (doi: <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2021.122453>) Особистий внесок здобувача – проведення синтезу та дослідження зразка методами рентгенофазового, рентгеноструктурного та мікроструктурного аналізів, участь в дослідженні фізичних властивостей, обговоренні результатів та написанні статті.

– публікації в інших наукових виданнях та збірниках матеріалів конференцій:

6. Selezhen A., Kogut Y., Piskach L., Gulay L. New Quaternary Chalcogenides  $Tl_2M^{II}M^{IV}_3Se_8$  and  $Tl_2M^{II}M^{IV}X_4$ . 2020. *MPDI: Proceedings*. V. 62. P. 3. (doi: <https://doi.org/10.3390/proceedings2020062003>) Особистий внесок здобувача – проведення синтезу та дослідження зразків методами рентгенофазового, рентгеноструктурного, диференційно-термічного та мікроструктурного аналізів, участь в дослідженні спектрів поглинання, обговоренні результатів та написанні статті.

7. Селезень А.О., Небожук М.Б., Піскач Л.В. Фізико-хімічна взаємодія в системі  $Tl_2SnSe_3 - CdSe$  при 570 К. *Молода наука Волині: пріоритети та перспективи досліджень: тези доповідей IX Міжнародної науково-практичної конференції студентів і аспірантів (м. Луцьк, 15-16 травня 2018 р.)*. С. 1040-1041. Особистий внесок здобувача – проведення синтезу та дослідження зразків

методами рентгенофазового, рентгеноструктурного, диференційно-термічного аналізів, участь в обговоренні результатів та написанні тез.

8. Селезень А.О., Небожук М.Б., Олексеюк І.Д., Парасюк О.В., Піскач Л.В. Квазіпотрійна система  $Tl_2Se-CdSe-SnSe_2$  при 570 К. *Релаксаційно, нелінійно, акустооптичні процеси і матеріали*: тези доповідей ІХ Міжнародної наукової конференції (м. Луцьк – Світязь, 01-05 червня 2018 р.) / м. Луцьк: Вежа, С. 96-98. Особистий внесок здобувача – проведення синтезу та дослідження зразків методами рентгенофазового, рентгеноструктурного, диференційно-термічного та мікроструктурного аналізів, участь в обговоренні результатів та написанні тез.

9. Селезень А.О., Лесік Ю.В., Піскач Л.В., Олексеюк І.Д. Ізотермічний переріз квазіпотрійної системи  $Tl_2Se-CdSe-GeSe_2$  при 570 К. *Інноваційний розвиток науки нового тисячоліття*: тези доповідей ІІІ міжнародної науково-практичної конференції (м. Чернівці, 25-26 травня 2018 р.) / м. Чернівці: Молодий вчений, 2018. С. 193-197. Особистий внесок здобувача – проведення синтезу та дослідження зразків методами рентгенофазового, рентгеноструктурного, диференційно-термічного та мікроструктурного аналізів, участь в обговоренні результатів та написанні тез.

10. Селезень А.О., Небожук М.Б., Піскач Л.В. Ізотермічний переріз квазіпотрійної системи  $Tl_2Se-CdSe-SnSe_2$  при 570 К та структура сполуки  $Tl_2CdSnSe_4$ . *Актуальні задачі хімії: дослідження та перспективи*: тези доповідей ІІІ всеукраїнської наукової конференції (м. Житомир, 17 квітня 2019 р.) / м. Житомир: ЖДУ ім. І.Франка, 2019. С. 152-153. Особистий внесок здобувача – проведення синтезу та дослідження зразків методами рентгенофазового, рентгеноструктурного, диференційно-термічного та мікроструктурного аналізів, участь в обговоренні результатів та написанні тез.

11. Селезень А.О., Небожук М.Б., Піскач Л.В., Олексеюк І.Д. Фазові рівноваги в системі  $Tl_2GeSe_3-CdSe$  при 570 К та структура сполуки  $Tl_2CdGeSe_4$ . *Хімічні Каразінські читання*: тези доповідей ХІ Всеукраїнської наукової конференції студентів та аспірантів (м. Харків, 22–24 квітня 2019 р.) / Харків:

ХНУ імені В. Н. Каразіна, 2019. С. 33-34. Особистий внесок здобувача – проведення синтезу та дослідження зразків методами рентгенофазового, рентгеноструктурного, диференційно-термічного та мікроструктурного аналізів, участь в обговоренні результатів та написанні тез.

12. Піскач Л.В., Селезень А.О. Фазоутворення в системах  $Tl_2Se-CdSe-Ge(Sn)Se_2$  *Львівські хімічні читання – 2019*: тези доповідей XVII наукової конференції (м. Львів, 2-5 червня 2019 р.) / м. Львів: вид. ЛНУ ім. І.Франка, С. 223-224. Особистий внесок здобувача – проведення синтезу та дослідження зразків методами рентгенофазового, рентгеноструктурного, диференційно-термічного аналізів, участь в обговоренні результатів та написанні тез.

13. Piskach L.V., Selezen A.O., Smitiukh O.V., Olekseyuk I.D..  $Tl_2B^{II}D^{IV}X_4$  Compounds with the tetragonal structure. *International Conference on Crystal Chemistry of Intermetallic Compounds (IMC-XIV)*: тези доповідей XIV міжнародної конференції (м. Львів, 22-25 вересня 2019 р.) / м. Львів: вид. ЛНУ ім. І.Франка, 2019. С. 114 (P56). Особистий внесок здобувача – проведення синтезу та дослідження зразків методами рентгенофазового, рентгеноструктурного, диференційно-термічного та мікро-структурного аналізів, участь в обговоренні результатів та написанні тез.

14. Селезень А.О., Піскач Л.В. Фізико-хімічна взаємодія в системах  $Tl_2Ge(Sn)Se_3-Zn(Cd)Se$  при 570 К. *Сучасні тенденції розвитку науки» (частина III)*: тези доповідей IV міжнародної науково-практичної конференції (м. Київ, 25-26 квітня 2020 р.) / м. Київ: МЦНІД, 2020. С. 28-30. Особистий внесок здобувача – проведення синтезу та дослідження зразків методами рентгенофазового, рентгеноструктурного, диференційно-термічного та мікроструктурного аналізів, участь в обговоренні результатів та написанні тез.

15. Мирончук Г., Денисюк М., А Селезень., Піскач Л.В., Piasecki M., Богданюк М., Шаварова Г. Оптичні та фотоелектричні властивості кристалів  $Tl_2CdSnSe_4$ . *Релаксаційні, нелінійні, акустооптичні процеси і матеріали –2020*: тези доповідей X міжнародної наукової конференції РНАОПМ-2020 (м. Луцьк–Світязь, 25-29 червня 2020 р.) / м. Луцьк: Вежа – Друк, 2020. С.35-36.

Особистий внесок здобувача – проведення синтезу та дослідження зразків методами рентгенофазового, рентгеноструктурного, диференційно-термічного та мікроструктурного аналізів, участь в дослідженні спектрів поглинання, обговоренні результатів та написанні тез.

16. Selezen A.O., Olekseyuk I.D., Piskach L.V. Phase formation in the  $Tl_2Se - CdSe - GeSe_2$  system. *Book of Abstracts of the XXII International Seminar on Physics and Chemistry of Solids*: тези доповідей XXII міжнародного семінару (м. Львів, 17-19 червня 2020 р.) / м. Львів: вид. ЛНУ ім. І.Франка, 2020. С. 60. Особистий внесок здобувача – проведення синтезу та дослідження зразків методами рентгенофазового, рентгеноструктурного, диференційно-термічного та мікроструктурного аналізів, участь в обговоренні результатів та написанні тез.

17. Selezen A.O., Kogut Yu.M., Piskach L.V., Gulay L.D. Quaternary Chalcogenide Semiconductors  $Tl_2M^{II}M^{IV}_3Se_8$  and  $Tl_2M^{II}M^{IV}X_4$ . *The 2<sup>nd</sup> International Online Conference on Crystals Crystals-2020*: proceedings of the 2<sup>nd</sup> International Online Conference (Basel, 10–20 November 2020). Особистий внесок здобувача – проведення синтезу та дослідження зразків методами рентгенофазового, рентгеноструктурного, диференційно-термічного та мікроструктурного аналізів, участь в обговоренні результатів та написанні тез.

18. Селезень Андрій, Піскач Людмила. Фазові рівноваги по перерізу  $Tl_2Te-SiTe_2$  при 470 К. *Актуальні проблеми розвитку природничих та гуманітарних наук*: тези доповідей IV Міжнародної науково-практичної конференції (м. Луцьк, 15 грудня 2020 р.) / м. Луцьк: вид-во ВНУ, 2020. С. 137-138. Особистий внесок здобувача – проведення синтезу та дослідження зразків методами рентгенофазового, рентгеноструктурного, диференційно-термічного та мікроструктурного аналізів, участь в обговоренні результатів та написанні тез.

19. Селезень Андрій, Олексеюк Іван, Піскач Людмила, Гулай Любомир. Структура Талій (I) Кадмій Сіліцій (Германій) селенідів. *Львівські хімічні читання – 2021*: збірник наукових праць: XVIII наукової конференції (м. Львів,

31 травня – 2 червня 2021 р.) / м. Львів: Видавництво від А до Я, 2021. С. 360 (С. 214). Особистий внесок здобувача – проведення синтезу та дослідження зразків методами рентгенофазового, рентгеноструктурного та мікроструктурного аналізів, участь в обговоренні результатів та написанні тез.

20. Селезень А.О., Олексеюк І.Д., Піскач Л.В. Ліквідус системи  $Tl_2Se-CdSe-SnSe_2$ . *Актуальні задачі хімії: дослідження та перспективи*: тези доповідей Всеукраїнської наукової конференції (м. Житомир, 15 квітня 2021 року) / м. Житомир: Видавець О.О. Євенок, 2021. С. 114. Особистий внесок здобувача – проведення синтезу та дослідження зразків методами рентгенофазового, рентгеноструктурного, диференційно-термічного та мікроструктурного аналізів, участь в обговоренні результатів та написанні тез.

21. Селезень А.О., Олексеюк І.Д., Піскач Л.В. Система  $Tl_2SiTe_3-HgTe$ . *Current problems of chemistry, materials science and ecology*: тези доповідей I Міжнародної наукової конференції (м. Луцьк, 12-14 травня 2021 р.) / м. Луцьк: Вежа – Друк, 2021. С. 113 (*усна доповідь*). Особистий внесок здобувача – проведення синтезу та дослідження зразків методами рентгенофазового, рентгеноструктурного, диференційно-термічного та мікроструктурного аналізів, участь в обговоренні результатів та написанні тез.

22. Селезень А.О., Олексеюк І.Д., Піскач Л.В. Система  $Tl_2SiTe_3-CdTe$ . *Актуальні проблеми фундаментальних наук*: тези доповідей IV міжнародної наукової конференції (м. Луцьк-Світязь, 01–05 червня 2021 р.) / м. Луцьк: Вежа – Друк, 2021. С. 115-116 (*усна доповідь*). Особистий внесок здобувача – проведення синтезу та дослідження зразків методами рентгенофазового, рентгеноструктурного, диференційно-термічного та мікроструктурного аналізів, участь в обговоренні результатів та написанні тез.

23. Селезень А.О., Піскач Л.В. Фізико-хімічна взаємодія в системах  $Tl_2Se-Zn(Cd)Se$ . *Актуальні задачі хімії: дослідження та перспективи*: тези доповідей VII Всеукраїнської наукової конференції (м. Житомир, 19 квітня 2023 р.). С.137-138. Особистий внесок здобувача – проведення синтезу та дослідження зразків методами рентгенофазового, рентгеноструктурного,

диференційно-термічного та мікроструктурного аналізів, участь в обговоренні результатів та написанні статті.

24. Мирончук Галина, Селезень Андрій, Когут Юрій, Піскач Людмила. Оптичні властивості кристалів  $Tl_2CdGe_3Se_8$ . *Актуальні проблеми фундаментальних наук (АПФН-2023)*: тези доповідей V Міжнародної наукової конференції (м. Луцьк – Світязь, 01-05 червня 2023 р.) / м. Луцьк: Вежа-Друк, С. 48-49. Особистий внесок здобувача – участь в синтезі, дослідженні спектрів поглинання, обговоренні результатів та написанні тез.

25. Селезень А., Піскач Л. Взаємодія по перерізах  $Tl_4Si(Ge,Sn)Se_4-CdSe$ . *Актуальні проблеми хімії, матеріалознавства та екології*: тези доповідей III Міжнародної наукової конференції (м. Луцьк, 1-3 червня 2023 р.) / м. Луцьк: Терен, С. 105-106. Особистий внесок здобувача – проведення синтезу та дослідження зразків методами рентгенофазового, рентгеноструктурного, диференційно-термічного та мікроструктурного аналізів, участь в обговоренні результатів та написанні тез.

26. Selezen A., Olekseyuk I., Kogut Y., Piskach L. Interaction in the quasi-ternary system  $Tl_2Se-CdSe-SnSe_2$ . *XV international conference on crystal chemistry of intermetallic compounds (IMC-XV)*: тези доповідей міжнародної конференції IMC-XV (м. Львів, 25-27 вересня 2023 р.) / м. Львів: : Вид-во ЛНУ ім. І.Франка, С. 62. Особистий внесок здобувача – проведення синтезу та дослідження зразків методами рентгенофазового, рентгеноструктурного, диференційно-термічного та мікроструктурного аналізів, участь в обговоренні результатів та написанні тез.

27. Selezen A., Piskach L., Gulay L. The  $Tl_2Se-CdSe-SiSe_2$  system *XV international conference on crystal chemistry of intermetallic compounds (IMC-XV)*: тези доповідей міжнародної конференції IMC-XV (м. Львів, 25-27 вересня 2023 р.) / м. Львів: : Вид-во ЛНУ ім. І.Франка, С. 69. Особистий внесок здобувача – проведення синтезу та дослідження зразків методами рентгенофазового, рентгеноструктурного, диференційно-термічного та мікроструктурного аналізів, участь в обговоренні результатів та написанні тез.



## ЗМІСТ

<b>ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ ТА СКОРОЧЕНЬ.....</b>	<b>21</b>
<b>ВСТУП.....</b>	<b>22</b>
<b>РОЗДІЛ 1. ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ.....</b>	<b>29</b>
1.1. Фазові рівноваги у бінарних системах $Tl-X$ , $B^{II}-X$ , $D^{IV}-X$ та фізико-хімічні властивості сполук $Tl_2X$ , $B^{II}X$ , $D^{IV}X_2$ .....	29
1.1.1. Системи $Tl-X$ ( $X - S, Se, Te$ ).....	29
1.1.2. Системи $B^{II}-X$ ( $X - S, Se, Te$ ).....	31
1.1.3. Системи $D^{IV}-X$ , ( $X - S, Se, Te$ ).....	34
1.2. Фазові рівноваги у квазібінарних системах $Tl_2X-B^{II}X$ , $Tl_2X-D^{IV}X_2$ , $D^{IV}X_2-B^{II}X$ та фізико-хімічні властивості сполук $Tl_2D^{IV}X_3$ , $X - S, Se$ ....	36
1.2.1. Системи $Tl_2X-B^{II}X$ , $X - Se$ .....	37
1.2.2. Системи $Tl_2X-D^{IV}X_2$ , $D^{IV} - Si, Ge, Sn, X-S, Se$ .....	38
1.2.3. Системи $B^{II}X-D^{IV}X_2$ та властивості сполук.....	42
1.3. Тетрарні халькогенідні системи $Tl_2X-B^{II}X-D^{IV}X_2$ .....	46
1.4. Висновки з літературного огляду .....	47
<b>РОЗДІЛ 2. МЕТОДИКА ЕКСПЕРИМЕНТУ.....</b>	<b>50</b>
2.1. Характеристика вихідних речовин та методів синтезу.....	50
2.2. Методи отримання монокристалів.....	51
2.3. Методи фізико-хімічного аналізу.....	52
2.3.1. Рентгенівські методи дослідження .....	52
2.3.2. Дослідження структури методом монокристалу .....	53
2.3.3. Метод мікроструктурного аналізу .....	54
2.3.4. Диференційно-термічний аналіз.....	54
2.4. Методи якісного та кількісного аналізу.....	54
2.5 . Методи дослідження електронної структури .....	55
2.6. Методи фізичних досліджень.....	56
<b>РОЗДІЛ 3. ФАЗОВІ РІВНОВАГИ В СИСТЕМАХ</b>	
<b><math>Tl_2Se-CdSe-(Si, Ge, Sn)Se_2</math> .....</b>	<b>58</b>
3.1. Система $Tl_2Se-CdSe-SiSe_2$ .....	58

3.1.1. Переріз $\text{Tl}_2\text{Se}-\text{CdSe}$ .....	58
3.1.2. Переріз $\text{Tl}_2\text{Se}-\text{SiSe}_2$ .....	59
3.1.3. Переріз $\text{Tl}_4\text{SiSe}_4-\text{CdSe}$ .....	60
3.1.4. Переріз $\text{Tl}_2\text{SiSe}_3-\text{CdSe}$ .....	61
3.1.5. Переріз $\text{Tl}_2\text{SiSe}_3-\text{Tl}_2\text{CdSi}_3\text{Se}_8$ .....	62
3.1.6. Переріз $\text{Tl}_2\text{CdSi}_3\text{Se}_8-\text{CdSe}$ .....	64
3.1.7. Ізотермічний переріз системи $\text{Tl}_2\text{Se}-\text{CdSe}-\text{SiSe}_2$ при 570 К....	65
3.2. Система $\text{Tl}_2\text{Se}-\text{CdSe}-\text{GeSe}_2$ .....	67
3.2.1. Переріз $\text{Tl}_4\text{GeSe}_4-\text{CdSe}$ .....	67
3.2.2. Переріз $\text{Tl}_2\text{GeSe}_3-\text{CdSe}$ .....	68
3.2.3. Переріз " $\text{Tl}_2\text{CdSe}_2$ "– $\text{GeSe}_2$ .....	70
3.2.4. Переріз $\text{Tl}_2\text{GeSe}_3-\text{Tl}_2\text{CdGe}_3\text{Se}_8$ .....	73
3.2.5. Переріз $\text{Tl}_2\text{CdGe}_3\text{Se}_8-\text{CdSe}$ .....	73
3.2.6. Переріз $\text{Tl}_4\text{GeSe}_4-\text{Tl}_2\text{CdGeSe}_4$ .....	74
3.2.7. Ізотермічний переріз системи $\text{Tl}_2\text{Se}-\text{CdSe}-\text{GeSe}_2$ при 570 К	75
3.2.8. Проекція поверхні ліквідусу $\text{Tl}_2\text{Se}-\text{CdSe}-\text{GeSe}_2$ .....	76
3.3. Система $\text{Tl}_2\text{Se}-\text{CdSe}-\text{SnSe}_2$ .....	79
3.3.1. Переріз $\text{Tl}_4\text{SnSe}_4-\text{CdSe}$ .....	79
3.3.2. Переріз $\text{Tl}_2\text{SnSe}_3-\text{CdSe}$ .....	79
3.3.3. Переріз " $\text{Tl}_{1.9}\text{Cd}_{0.05}\text{Se}_{1.00}$ "–" $\text{Cd}_{0.5}\text{Sn}_{0.95}\text{Se}_{1.95}$ " .....	81
3.3.4. Переріз " $\text{Tl}_2\text{CdSe}_2$ "– $\text{SnSe}_2$ .....	83
3.3.5. Переріз $\text{Tl}_2\text{Sn}_2\text{Se}_5-\text{CdSe}$ .....	84
3.3.6. Переріз $\text{Tl}_4\text{SnSe}_4-\text{Tl}_2\text{CdSnSe}_4$ .....	85
3.3.7. Переріз $\text{Tl}_2\text{Se}-\text{Tl}_2\text{CdSnSe}_4$ .....	86
3.3.8. Переріз $\text{Tl}_2\text{Sn}_2\text{Se}_5-\text{Tl}_2\text{CdSnSe}_4$ .....	87
3.3.9. Ізотермічний переріз системи $\text{Tl}_2\text{Se}-\text{CdSe}-\text{SnSe}_2$ при 570 К...	88
3.3.10. Проекція поверхні ліквідусу $\text{Tl}_2\text{Se}-\text{CdSe}-\text{SnSe}_2$ .....	89
3.3.11. Просторова діаграма стану підсистеми $\text{Tl}_2\text{Se}-\text{CdSe}-\text{Tl}_4\text{SnSe}_4$	91
3.3.12. Просторова діаграма стану підсистеми $\text{Tl}_4\text{SnSe}_4-\text{CdSe}-\text{Tl}_2\text{SnSe}_3$ .....	92

3.3.13. Просторова діаграма стану підсистеми $\text{Tl}_2\text{SnSe}_3\text{--CdSe--SnSe}_2$	93
3.4. Висновки до розділу 3	94
<b>РОЗДІЛ 4. ФАЗОВІ РІВНОВАГИ В СПОРІДНЕНИХ СИСТЕМАХ</b>	<b>96</b>
4.1. Система $\text{Tl}_2\text{S--CdS--GeS}_2$	96
4.1.1. Ізотермічний переріз системи $\text{Tl}_2\text{S--CdS--GeS}_2$ при 570 К	97
4.2. Система $\text{Tl}_2\text{S--CdS--SnS}_2$	98
4.2.1. Ізотермічний переріз системи $\text{Tl}_2\text{S--CdS--SnS}_2$ при 570 К	99
4.3. Система $\text{Tl}_2\text{Se--ZnSe--GeSe}_2$	100
4.3.1. Переріз $\text{Tl}_2\text{Se--ZnSe}$	100
4.3.2. Переріз $\text{Tl}_4\text{GeSe}_4\text{--ZnSe}$	101
4.3.3. Переріз $\text{Tl}_2\text{GeSe}_3\text{--ZnSe}$	101
4.3.4. Ізотермічний переріз системи $\text{Tl}_2\text{Se--ZnSe--GeSe}_2$ при 570 К	102
4.4. Система $\text{Tl}_2\text{Se--ZnSe--SnSe}_2$	103
4.4.1. Переріз $\text{Tl}_4\text{SnSe}_4\text{--ZnSe}$	103
4.4.2. Переріз $\text{Tl}_2\text{SnSe}_3\text{--ZnSe}$	104
4.4.3. Ізотермічний переріз системи $\text{Tl}_2\text{Se--ZnSe--SnSe}_2$ при 570 К	105
4.5. Система $\text{Tl}_2\text{Te--CdTe--SiTe}_2$	106
4.5.1. Переріз $\text{Tl}_2\text{Te--SiTe}_2$	106
4.5.2. Переріз $\text{Tl}_2\text{SiTe}_3\text{--CdTe}$	109
4.6. Система $\text{Tl}_2\text{Te--HgTe--SiTe}_2$	111
4.6.1. Переріз $\text{Tl}_2\text{SiTe}_3\text{--HgTe}$	111
4.7. Висновки до розділу 4	113
<b>РОЗДІЛ 5. КРИСТАЛІЧНА СТРУКТУРА ТА ВЛАСТИВОСТІ</b>	
<b>ТЕТРАРНИХ СПОЛУК</b>	<b>115</b>
5.1. Вирощування монокристалів $\text{Tl}_2\text{CdGe(Sn)Se}_4$ та $\text{Tl}_2\text{CdSi(Ge)}_3\text{Se}_8$	115
5.2. Кристалічна структура сполук $\text{Tl}_2\text{CdSi(Ge, Sn)Se}_4$ та $\text{Tl}_2\text{CdHg(Cd)Te}_4$	117
5.3. Кристалічна структура сполуки $\text{TlCd}_{0,5}\text{GeS}_3$	122
5.4. Кристалічна структура сполуки $\text{Tl}_2\text{CdSn}_2\text{S}_6$	126
5.5. Кристалічна структура сполук $\text{Tl}_2\text{CdGe}_3\text{S}_8$ та $\text{Tl}_2\text{CdSi(Ge)}_3\text{Se}_8$	128

5.6. Електронна структура.....	136
5.6.1. Електронна структура монокристалу $\text{Tl}_2\text{CdSnSe}_4$ .....	136
5.6.2. Електронна структура сполуки $\text{Tl}_2\text{CdGeSe}_4$ .....	139
5.6.3. Електронна структура сполук $\text{Tl}_2\text{CdSi}_3\text{Se}_8$ та $\text{Tl}_2\text{CdGe}_3\text{Se}_8$ .....	143
5.7. Спектри оптичного поглинання сполук $\text{Tl}_2\text{CdGe}(\text{Sn})\text{Se}_4$ та $\text{Tl}_2\text{CdSi}(\text{Ge})_3\text{Se}_8$ .....	147
5.8. Висновки до розділу 5 .....	150
<b>СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ .....</b>	<b>152</b>
<b>ДОДАТКИ .....</b>	<b>168</b>

## ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ ТА СКОРОЧЕНЬ

мол. %	– молярні відсотки;
ат. %	– атомні відсотки;
$x, y, z$	– координати атомів;
$a, b, c, \alpha, \beta, \gamma$	– параметри елементарної комірки;
ПСТ	– правильна система точок;
$V$	– об'єм комірки;
$r_a$	– радіус атома;
ПГ	– просторова група;
СТ	– структурний тип;
$V_{\text{ізо}}$	– ізотропний параметр теплових коливань атомів;
$U_{(xx, yy, zz)}$	– анізотропний параметр теплових коливань атомів;
НТ	– низькотемпературна модифікація;
ВТ	– високотемпературна модифікація;
$E_g$	– ширина забороненої зони;
МЕС	– метод мікроскопії електростатичних сил;
РФА	– рентгенофазовий аналіз;
РСА	– рентгеноструктурний аналіз;
ДТА	– диференційно-термічний аналіз;
СЕМ (SEM)	– скануюча електронна мікроскопія;
ЕДС (EDS)	– енерго-дисперсійна спектроскопія;
РФС (XPS)	– рентгенівська фотоелектронна спектроскопія;
ТФГ (DFT)	– теорія функціоналу густини

## ВСТУП

*Актуальність теми дослідження.* Одним з напрямків розвитку сучасного напівпровідникового матеріалознавства є пошук нових матеріалів і вивчення їх властивостей, використовуючи ускладнення досліджуваних систем і проміжних фаз, які в них утворюються. Серед складних систем важливе місце займають квазіпотрійні халькогенідні системи  $Tl_2Se-CdSe-Si(Ge, Sn)Se_2$  та споріднені. У багатьох аналогічних системах встановлено існування тетрарних сполук, з Талієм, лужними металами, Аргентумом (Купрумом) різних мольних складів, як наприклад, 2:1:1:4 ( $Cu_2CdGeSe_4$ ,  $Ag_2FeSnS_4$ ,  $Li_2CdGe(Sn)Se_4$ ) 2:1:2:6 ( $Na_2CdGe_2Se_6$ ) та 2:1:3:8 ( $Cs_2CdGe_3Se_8$ ,  $Cu_2CdSn_3S_8$ ,  $Ag_2FeSn_3S_8$ ) які є анізотропні, мають високу термічну стабільність, володіють оптичними властивостями та можуть використовуватись у якості деталей, складових частин для виготовлення світлодіодів, лазерних та оптичних установок, накопичувачів пам'яті та в інших областях нелінійно-оптичних застосувань.

Побудова діаграм стану є важливою для правильного вибору методів та умов вирощування монокристалів, для одержання склоподібних матеріалів необхідних фаз. Тому актуальним є вивчення характеру взаємодії у системах  $Tl_2Se-CdSe-Si(Ge, Sn)Se_2$  та споріднених, яке дозволить встановити температурні та концентраційні межі існування сполук як нових перспективних матеріалів.

Слід зазначити також, що дослідження фазових рівноваг у квазіпотрійних системах належать до фундаментальних у галузі матеріалознавства. Ці дослідження дозволять розвинути і удосконалити методіку технологічних робіт, що пов'язана із синтезом, вирощуванням кристалів, одержанням скла, тонких плівок, композитних матеріалів та ін.

Систематичного дослідження у системах  $Tl_2Se-CdSe-Si(Ge, Sn)Se_2$  не проводилося. Тому актуальним є вивчення даних квазіпотрійних систем, виявлення в них нових тетрарних проміжних сполук та твердих розчинів на їх основі із подальшим вивченням їх властивостей та прогнозуванням можливого практичного застосування.

Таким чином, квазіпотрійні системи  $Tl_2Se-CdSe-Si(Ge, Sn)Se_2$  та споріднені є перспективним об'єктом досліджень, що дозволить розширити групу халькогенідних напівпровідників.

**Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами.** Дана робота виконана в межах наукової тематики кафедри неорганічної та фізичної хімії Волинського національного університету імені Лесі Українки відповідно до планів держбюджетних тем: «Нові складні халькогеніди та галогеніди для нелінійної оптики, термо- та оптоелектроніки: синтез, структура і властивості» (№ ДР 0117U002303, 2017–2019 рр.) та «Синтез, структура та властивості нових тетрарних халькогенідів для термо- та оптоелектроніки» (№ ДР 0119U001192, 2019–2021 рр.). В межах вказаних тем здобувач проводив експериментальні дослідження.

**Мета та завдання дослідження.** Метою досліджень є визначення характеру фізико-хімічної взаємодії в системах  $Tl_2Se-CdSe-Si(Ge, Sn)Se_2$  та споріднених, пошук нових сполук, дослідження їх кристалічної, електронної структури та інших властивостей, а також рекомендація для можливого теоретичного та практичного застосування.

Для досягнення поставленої мети виконувалися наступні завдання:

- синтез кристалічних сплавів в системах  $Tl_2Se-CdSe-Si(Ge, Sn)Se_2$  та споріднених, дослідження їх фазового складу методами ФХА;
- побудова ізотермічних та окремих політермічних перерізів систем;
- побудова проекції поверхні ліквідусу досліджуваних систем;
- розшифрування кристалічної (електронної) структур одержаних сполук;
- підбір технології синтезу та одержання монокристалів нових сполук;
- вивчення фізичних властивостей одержаних тетрарних сполук;
- систематизація результатів дослідження.

**Об'єкт дослідження.** Системи  $Tl_2Se-CdSe-Si(Ge, Sn)Se_2$  та споріднені.

**Предмет дослідження.** Фазові рівноваги, кристалічна структура тетрарних сполук і твердих розчинів на їх основі та властивості цих фаз у системах  $Tl_2Se-CdSe-Si(Ge, Sn)Se_2$  та споріднених.

*Методи дослідження.* При дослідженні використовували наступні методи: прямий високо-температурний метод синтезу зразків; метод Бріджмена-Стокбаргера для проведення росту монокристалів; рентгенофазовий аналіз РФА, метод порошку та монокристалу, для встановлення числа фаз у досліджуваних сплавах; рентгеноструктурний аналіз РСА, метод порошку та монокристалу, для встановлення кристалічної структури зразків; мікроструктурний аналіз (МСА) для встановлення мікроструктури досліджуваних зразків; диференційно-термічний аналіз (ДТА) для підтвердження фазових рівноваг, побудови діаграм стану ізо- та політермічних перерізів, проекції поверхні ліквідусу досліджуваних систем; скануюча електронна мікроскопія (СЕМ) для встановлення кількісного складу елементів у досліджуваних зразках; енергодисперсійна рентгенівська спектроскопія (ЕДС) для встановлення якісного складу (проведення елементного аналізу) досліджуваних зразків; теорія функціональної густини (ТФГ) для теоретичної оцінки електронної структури та її порівняння з експериментальними даними; рентгенівська фотоелектронна спектроскопія (РФС) для визначення електронної структури досліджуваних зразків; метод Таука для встановлення енергії забороненої зони досліджуваних зразків та її залежності від температури.

***Наукова новизна отриманих результатів.*** У результаті проведення даної роботи вперше:

– вивчено фазову взаємодію в квазіпотрійних  $Tl_2Se-CdSe-Si(Ge, Sn)Se_2$  та споріднених  $Tl_2S-CdS-Ge(Sn)S_2$ ,  $Tl_2Se-ZnSe-Ge(Sn)Se_2$  системах і по перерізах  $Tl_2SiTe_3-Cd(Hg)Te$ ;

– побудовано 28 політермічних перерізів: двадцять у системах  $Tl_2Se-CdSe-Si(Ge, Sn)Se_2$ , два з яких  $Tl_2Se-SiSe_2$  та  $Tl_2Se-CdSe$  уточнено, та ще вісім у споріднених  $Tl_2Se-ZnSe-Ge(Sn)Se_2$  системах та по двох квазібінарних телуридних  $Tl_2SiTe_3-Cd(Hg)Te$ ;



– побудовано проекції поверхні ліквідусу для систем  $\text{Tl}_2\text{Se}-\text{CdSe}-\text{Ge}(\text{Sn})\text{Se}_2$  та просторові діаграми стану трьох підсистем  $\text{Tl}_2\text{Se}-\text{CdSe}-\text{Tl}_4\text{SnSe}_4$ ,  $\text{Tl}_2\text{Se}-\text{CdSe}-\text{Tl}_2\text{SnSe}_3$  та  $\text{Tl}_2\text{Se}-\text{CdSe}-\text{SnSe}_2$ ;

– встановлено існування 17 нових сполук: п'яти тернарних  $\text{Tl}_2\text{Si}_2\text{Se}_5$ ,  $\text{Tl}_{18}\text{SiTe}_{11}$ ,  $\text{Tl}_4\text{SiTe}_4$ ,  $\text{Tl}_2\text{SiTe}_3$ ,  $\text{Tl}_2\text{Si}_2\text{Te}_5$  та дванадцяти тетрарних  $\text{Tl}_2\text{ZnSnSe}_4$ ,  $\text{Tl}_2\text{CdSiSe}_4$ ,  $\text{Tl}_2\text{CdGeSe}_4$ ,  $\text{Tl}_2\text{CdSnSe}_4$ ,  $\text{Tl}_2\text{HgSiTe}_4$ ,  $\text{Tl}_2\text{CdSiTe}_4$ ,  $\text{Tl}_2\text{CdGe}_2\text{S}_6$ ,  $\text{Tl}_2\text{CdSn}_2\text{S}_6$ ,  $\text{Tl}_2\text{CdGe}_3\text{S}_8$ ,  $\text{Tl}_2\text{ZnGe}_3\text{Se}_8$ ,  $\text{Tl}_2\text{CdSi}_3\text{Se}_8$ ,  $\text{Tl}_2\text{CdGe}_3\text{Se}_8$ ; сполуки  $\text{Tl}_2\text{CdSiTe}_4$  ( $\text{Tl}_2\text{HgSiTe}_4$ ) мають при 470 К область гомогенності до 5 мол. % зі сторони тернарної сполуки;

– розшифровано кристалічну структуру десяти нових халькогенідів: методом монокристалу для  $\text{Tl}_2\text{CdGe}_3\text{S}_8$  (*ПГ*  $P2_12_12_1$ ) та методом порошку ще для 9 нових халькогенідів, з яких п'ять складу 2:1:1:4 ( $\text{Tl}_2\text{CdSiSe}_4$ ,  $\text{Tl}_2\text{CdGeSe}_4$ ,  $\text{Tl}_2\text{CdSnSe}_4$ ,  $\text{Tl}_2\text{CdSiTe}_4$ ,  $\text{Tl}_2\text{HgSiTe}_4$ ) належать до тетрагональної сингонії, *ПГ*  $I-42m$ ; два складу 2:1:2:6 належать до тригональної  $\text{Tl}_2\text{CdGe}_2\text{S}_6$  (*ПГ*  $R3$ ) та гексагональної  $\text{Tl}_2\text{CdSn}_2\text{S}_6$  (*ПГ*  $P6_3/mmc$ ) сингоній, ще два складу 2:1:3:8  $\text{Tl}_2\text{CdSi}(\text{Ge})_3\text{Se}_8$  кристалізуються в ромбічній сингонії, *ПГ*  $P2_12_12_1$ ;

– на основі тетрарних сполук  $\text{Tl}_2\text{Hg}(\text{Cd})\text{SiTe}_4$  по перерізах  $\text{Tl}_2\text{SiTe}_3-\text{Hg}(\text{Cd})\text{Te}$  встановлено існування областей гомогенності до 5 мол. % зі сторони тернарної сполуки та встановлено механізм їх утворення, а саме – заміщення;

– одержано розчин-розплавним методом монокристал сполуки  $\text{Tl}_2\text{CdSnSe}_4$  та полікристали сполук  $\text{Tl}_2\text{CdGeSe}_4$ ,  $\text{Tl}_2\text{CdSi}(\text{Ge})_3\text{Se}_8$ ; досліджено їх оптичні та фотоелектричні властивості;

– для сполук  $\text{Tl}_2\text{CdGe}(\text{Sn})\text{Se}_4$ ,  $\text{Tl}_2\text{CdSi}(\text{Ge})_3\text{Se}_8$  вперше проведено вимірювання електронної структури та встановлено, що домінуючим в них є ковалентний полярний зв'язок.

Отримані результати досліджень доповняють базу даних про нові тернарні та тетрарні халькогенідні напівпровідники.

**Практичне значення одержаних результатів.** Знання кристалоструктурних даних нових сполук типу  $\text{Tl}_2\text{B}^{\text{II}}\text{D}^{\text{IV}}\text{Se}(\text{Te})_4$ ,  $\text{Tl}_2\text{CdSi}(\text{Ge})_2\text{S}_6$ ,

та  $\text{Tl}_2\text{CdSi}(\text{Ge})_3\text{Se}_8$ ,  $\text{B}^{\text{II}}-\text{Cd}$ ,  $\text{Hg}$ ;  $\text{D}^{\text{IV}}-\text{Si}$ ,  $\text{Ge}$ ,  $\text{Sn}$  зокрема кристалізація їх у нецентросиметричній структурі дозволяє прогнозувати їх в якості потенційних матеріалів для галузі нелінійної оптики. Результати дослідження фазових рівноваг систем та перерізів, на яких утворюються знайдені нами нові сполуки та тверді розчини на їх основі можна застосовувати для росту та коригування технології росту монокристалів, для прогнозування складу, структури та властивостей нових сполук, що утворюються в близьких за складом та властивостями системах при їх ідентифікації, для керування фізичними параметрами при створенні нових матеріалів з наперед заданими властивостями, що можуть бути деталями для детекторів ІЧ-випромінювання, датчиків, фото-перетворювачів, оптичних аналізаторів та інших промислових виробів. Дані експериментального вивчення систем  $\text{Tl}_2\text{Se}-\text{CdSe}-\text{Si}(\text{Ge}, \text{Sn})\text{Se}_2$  та споріднених, особливостей взаємодії компонентів даних систем є фундаментальними в області неорганічного матеріалознавства. Одержані результати можуть бути використані в якості навчального та довідкового матеріалу для кристалохімії, хімії та фізики напівпровідників, матеріалознавства та інших споріднених дисциплін для студентів хімічного факультету Волинського національного університету імені Лесі Українки та інших вищих навчальних закладів та наукових установ зі спорідненим профілем навчання.

**Особистий внесок здобувача.** Основою даного дисертаційного дослідження є результати виконані в період з 2017 по 2023 роки особисто автором або при його безпосередній участі під наглядом наукових керівників проф. Олексеюка І.Д. та проф. Піскач Л.В. на кафедрі неорганічної та фізичної хімії Волинського національного університету імені Лесі Українки.

Основний обсяг експериментальних робіт, їх подальша обробка та інтерпретація виконані особисто автором.

Мета і завдання, об'єкт, предмет та методика дослідження підібрані спільно з науковими керівниками проф. Олексеюком І.Д. та проф. Піскач Л.В.

Пошук та аналіз літературних даних по досліджуваних системах  $\text{Tl}_2\text{Se}-\text{CdSe}-\text{Si}(\text{Ge}, \text{Sn})\text{Se}_2$  та споріднених, підготовка та проведення синтезу,

рентгено-фазового, рентгеноструктурного, мікроструктурного, диференційно-термічного аналізів досліджуваних взірців, участь у написанні публікацій проведені особисто автором після отриманих рекомендацій наукових керівників проф. Олексеюка І.Д. та проф. Піскач Л.В.; кристало-структурні розрахунки тернарних, тетрарних сполук та складів твердих розчинів на їх основі – зроблені спільно з д.х.н. Гулаєм Л.Д., к.х.н. Смітюхом О.В., а також проф. М. Дашкевичем з Інституту низьких температур і структурних досліджень імені В. Тшебятковського (ПАН, м. Вроцлав, Польща).

Вирощування монокристалів сполук виконано спільно з к.ф.-м.н. Панкевичем В.З. та науковим керівником к.х.н., проф. Піскач Л.В. на кафедрі неорганічної та фізичної хімії ВНУ імені Лесі Українки.

Дослідження оптичних та фотоелектричних властивостей одержаних монокристалів та полікристалічних зразків проведено спільно з д.ф.-м.н. Мирончук Г.Л. на базі навчально-наукового фізико-технологічного інституту при ВНУ імені Лесі Українки.

Розрахунок електронної структури монокристалів та полікристалічних зразків проведено спільно з д.х.н., проф. Хижуном О.Ю. з Інституту проблем матеріалознавства ім. І.М. Францевича НАНУ, а також к.ф.-м.н. Клиськом Ю.В. в Національному університеті “Львівська політехніка”.

Проведення спектрально-емісійного та енерго-дисперсійного аналізу виконано спільно з к.х.н. Корданом В.М. та к.х.н. Мацелко О.В. у Центрі колективного користування науковим обладнанням інтерметалічних сполук при ЛНУ імені Івана Франка (м. Львів).

Обговорення одержаних результатів здійснено спільно з д.х.н., проф. Олексеюком І.Д. і к.х.н., проф. Піскач Л.В., під науковим керівництвом яких виконано дане дисертаційне дослідження.

***Апробація результатів дисертації.*** Основні результати роботи представлені на національних та міжнародних наукових конференціях, у тому числі на: IX, Міжнародній науковій конференції «Релаксаційно, нелінійно, акустооптичні процеси і матеріали» РНАОПМ (м. Луцьк, 2018); XII

Міжнародній науково-практичній конференції аспірантів і студентів «Молода наука Волині: пріоритети та перспективи досліджень» (м. Луцьк, 2018); III Міжнародній науково-практичній конференції «Інноваційний розвиток науки нового тисячоліття (м. Чернівці, 2018); III, V, VII Всеукраїнській науковій конференції «Актуальні задачі хімії: дослідження та перспективи» (м. Житомир, 2019, 2021, 2023); XVII, XIX науковій конференції «Львівські хімічні читання» (м. Львів, 2019, 2021); XI Всеукраїнській науковій конференції студентів та аспірантів «Хімічні Каразінські читання – 2019» (м. Харків, 2019); XIV, XV Міжнародній науковій конференції «*International Conference on Crystal Chemistry of Intermetallic Compounds*» (м. Львів, 2019, 2023); IV Міжнародній науково-практичній конференції «Сучасні тенденції розвитку науки» (м. Київ, 2020); XXII Міжнародній науковій конференції «XXII International Seminar on Physics and Chemistry of Solids» (Lviv, 2020); II, III Міжнародній науковій конференції «The 2<sup>nd</sup>, 3<sup>rd</sup> International Online Conference on Crystals» (Basel, 2020, 2022); IV Міжнародній науково-практичній конференції молодих учених, студентів та аспірантів «Актуальні проблеми розвитку природничих та гуманітарних наук» (м. Луцьк, 2020); I, III Міжнародній науковій конференції «Актуальні проблеми хімії, матеріалознавства та екології» (м. Луцьк, 2021, 2023); IV Міжнародній науковій конференції «Актуальні проблеми фундаментальних наук» (м. Луцьк, 2021); V Міжнародній науковій конференції «Актуальні проблеми фундаментальних наук» (АПФН-2023) (м. Луцьк–Світязь, 2023).

**Публікації.** Результати досліджень, представлені в дисертації, опубліковано в 27 наукових працях, з них в 5 рецензованих статтях, що входять до журналів ВАК та відображених в Scopus та Web of Science, та у 22 тезах доповідей національних та міжнародних наукових конференцій.

**Структура та обсяг дисертації.** Дисертація складається зі вступу, п'яти розділів, висновків до них, списку використаних джерел та додатків. Робота викладена на 176 сторінках (з них 9 – додатки), містить 115 рисунків, 29 таблиць. Список використаних джерел нараховує 167 назв.

## РОЗДІЛ 1. ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ

### 1.1. Фазові рівноваги у бінарних системах Tl–X, B<sup>II</sup>–X, D<sup>IV</sup>–X та фізико-хімічні властивості сполук B<sup>II</sup>X, Tl<sub>2</sub>X, D<sup>IV</sup>X<sub>2</sub>

У даному підрозділі розглянуто бінарні халькогенідні системи, представлені d-елементами II групи, p-елементами III, IV груп періодичної системи елементів Д. І. Менделєєва, а саме Tl–S(Se, Te), Zn(Cd, Hg)–S(Se, Te), Si(Ge, Sn)–S(Se, Te), у яких утворюються бінарні сполуки складів Tl<sub>2</sub>X, B<sup>II</sup>X та D<sup>IV</sup>X<sub>2</sub> (X – S, Se, Te; B<sup>II</sup> – Zn, Cd, Hg; D<sup>IV</sup> – Si, Ge, Sn).

#### 1.1.1. Системи Tl–X (X – S, Se, Te)

Система Tl–S (рис. 1.1) досліджена в роботах [1, 2], де наведено дані про утворення п'яти сполук Tl<sub>2</sub>S, Tl<sub>4</sub>S<sub>3</sub>, TlS, Tl<sub>2</sub>S<sub>3</sub> та Tl<sub>2</sub>S<sub>5</sub>. Сполука Tl<sub>2</sub>S характеризується конгруентним типом плавлення при 728 К та кристалізується в ПГ R3 (табл. 1.1 [3, 4]).

Одні з останніх оглядів по системах Tl–Se(Te) були проведені у роботі [5], в якій підтверджено попередні відомості про утворення сполук: Tl<sub>2</sub>Se(Te), TlSe(Te), Tl<sub>2</sub>Se(Te)<sub>3</sub> [6–12] та додано власні результати, де стверджується про дослідження цих

систем методом мікроскопії електростатичних сил (МЕС). Сполука Tl<sub>2</sub>Se характеризується конгруентним типом плавлення [5–9] (згідно [7] при 663 К) та незначною розчинністю (рис. 1.2, табл. 1.1), автори роботи [10]

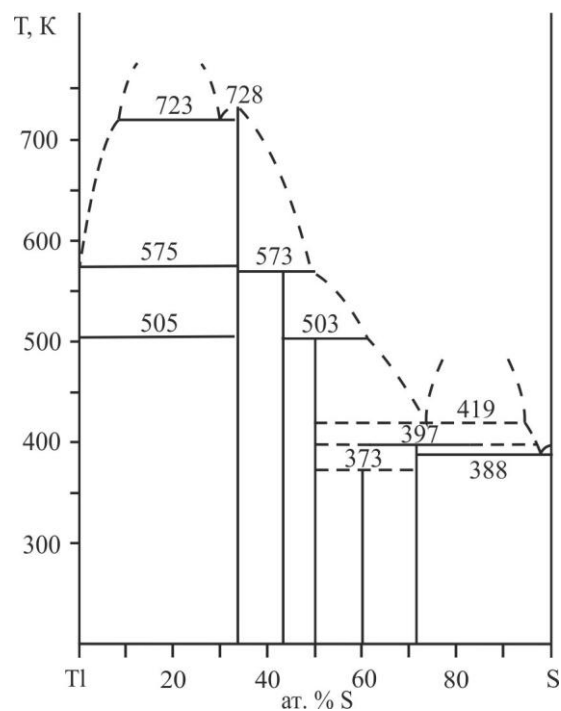


Рис. 1.1. Діаграма стану системи Tl–S [1]

повідомляють, що вона плавиться інконгруентно при 520 К, утворюючи незначну двофазну область з  $\gamma$ -фазою стехіометричного складу  $\text{Tl}_5\text{Se}_3$  (рис. 1.3, табл. 1.1).  $\text{Tl}_2\text{Te}$  характеризується конгруентним типом плавлення (при 698 К згідно [10]), хоча у деяких раніших дослідженнях цю сполуку вважали нестабільною, тому рентгенівські ефекти  $\text{Tl}_2\text{Te}$  приписували саме для  $\text{Tl}_5\text{Te}_3$  [12]. Однак в роботах [13, 14] підтверджено термодинамічну стабільність  $\text{Tl}_2\text{Te}$  та  $\text{Tl}_5\text{Te}_3$  з температурами конгруентного плавлення 687 К та 708 К відповідно, що добре узгоджується з даними [5], з часом їх склад суттєво не змінюється.

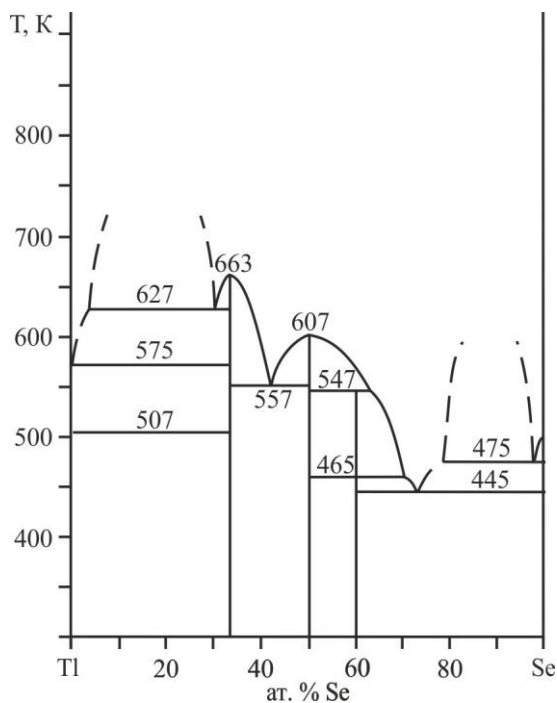


Рис. 1.2. Діаграма стану системи Tl–Se [7]

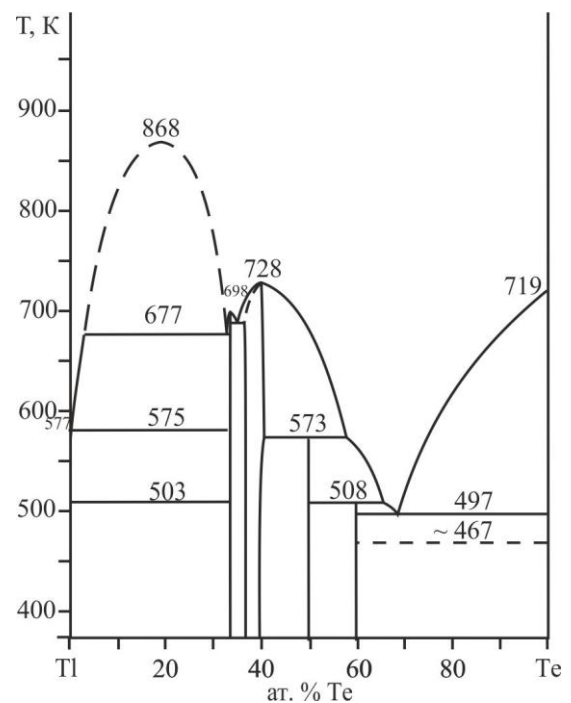


Рис. 1.3. Діаграма стану системи Tl–Te [11]

Структура  $\text{Tl}_2\text{Se}$  тетрагональна, шарувата. Для неї властиво укладання шарами атомів Tl та Se, між якими можуть заселятися атоми Se, що впливає на властивості даної сполуки. Зв'язок Tl–Se, сильніший іонного та має ковалентну складову, оскільки сума іонних радіусів  $\text{Tl}^+$  та  $\text{Se}^{2-}$  дещо вища від такої, що спостерігається експериментально [15].  $\text{Tl}_2\text{Te}$  кристалізується в моноклінній структурі [16] (табл. 1.1).

Основні фізико-хімічні дані сполук  $Tl_2X$ 

Сполука	ПГ	Параметри комірки, нм			$E_g, eV$
		$a$	$b$	$c$	
$Tl_2S$	$R3$ [3]	1,2150	–	1,8190	1,2 [4]
$Tl_2Se$	$P4/ncc$ [15]	0,852	–	1,268	1,01 [17]
$Tl_2Te$	$C2/c$ [16]	1,5662(1)	0,8987(3)	3,119(6)	0,64 [18]
		$\beta = 100,761(7)^\circ$			

Сполуки типу  $Tl_2X$  проявляють напівпровідникові властивості [17, 18].

### 1.1.2. Системи $B^{II}-X$ ( $B^{II} - Zn, Cd$ ; $X - S, Se, Te$ )

У системах  $B^{II}-X$ , де  $X - Se, Te$ , утворюються сполуки лише стехіометричного складу (1:1) з конгруентним типом плавлення [7] при температурах значно вищих від температур плавлення вихідних компонентів ( $CdS - 1748$  К [19],  $ZnSe - 1793$  К [20],  $CdSe - 1512$  К [21],  $CdTe - 1385$  К [7],  $HgTe - 943$  К [7]) та з невеликою розчинністю (рис. 1.4–1.8, табл. 1.2), які взаємодіють з вихідними компонентами, утворюючи вироджені евтектики.

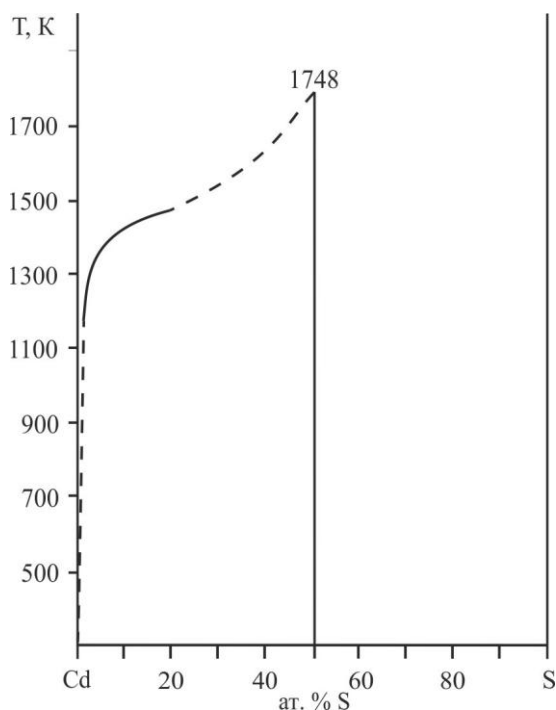


Рис. 1.4. Діаграма стану системи  $Cd-S$  [19]

Квазібінарну систему  $Cd-S$  через високу пружність парів сірки не вдалося побудувати у повному інтервалі концентрацій, а лише до 50 ат.% S, як представлено на рис. 1.4 [19]. Сполука  $CdS$ , при 1253 К починає сублімувати [20], тому для встановлення її температури плавлення було використано атмосферу високого тиску [21, 22, 23]. Кристалохімічні та деякі фізичні дані для сполуки  $CdS$  наведено в табл. 1.2.

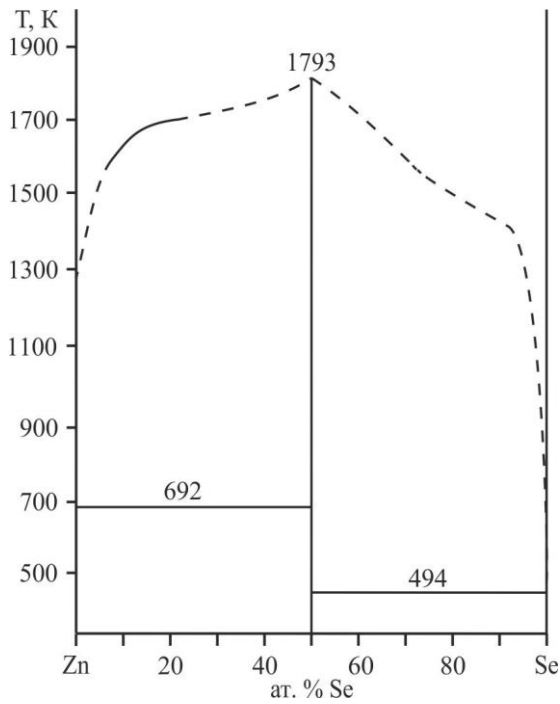


Рис. 1.5. Діаграма стану системи Zn–Se [7]

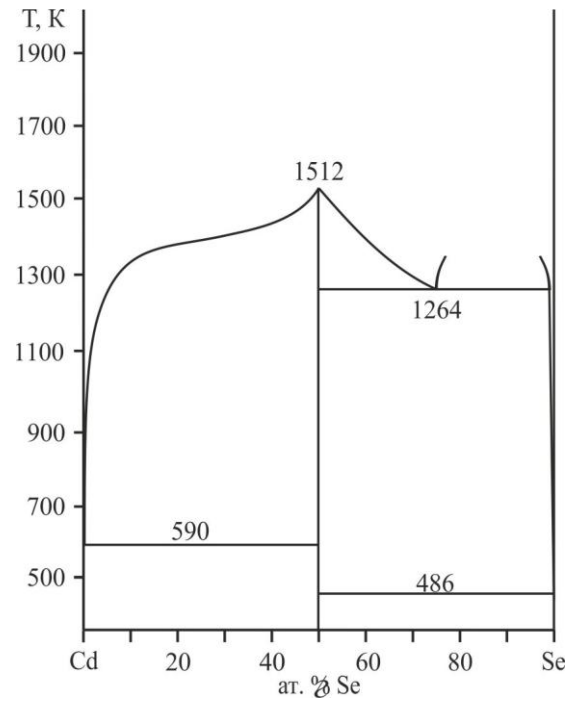


Рис. 1.6. Діаграма стану системи Cd–Se [7]

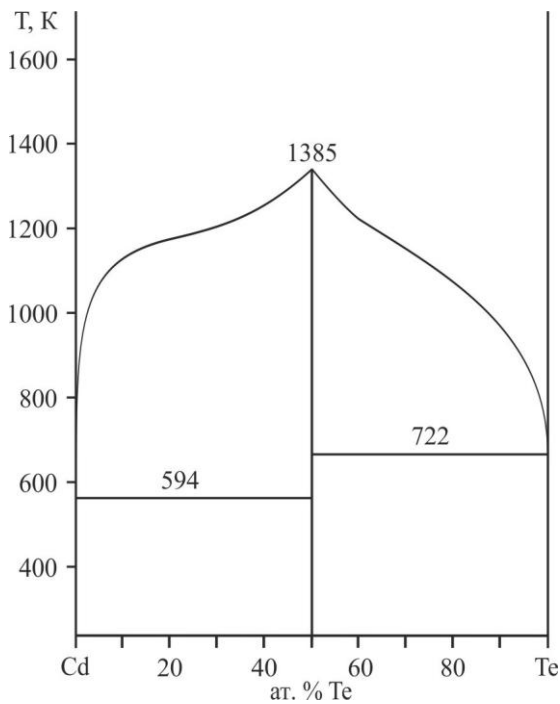


Рис. 1.7. Діаграма стану системи Cd–Te [7]

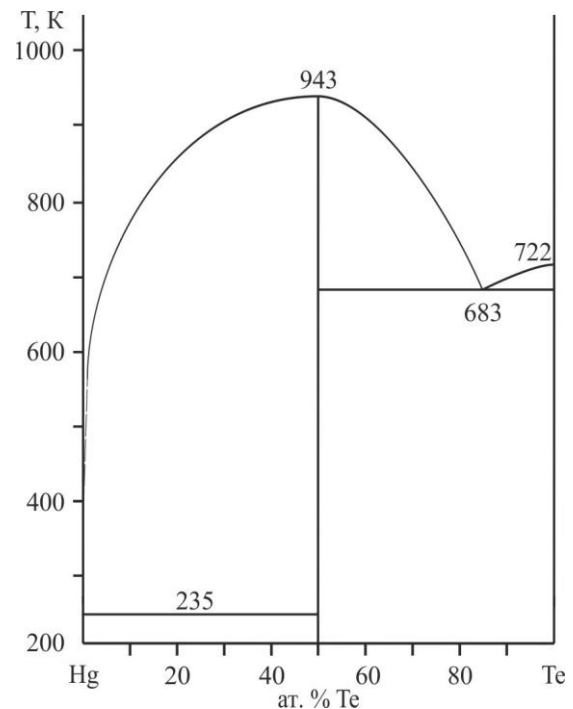


Рис. 1.8. Діаграма стану системи Hg–Te [7]

Сполуки даного типу кристалізуються переважно у структурі сфалериту або вюрциту (табл. 1.2). Для бінарних халькогенідів кадмію та цинку характерним є утворення політипів [7]. Загалом у рядах  $\text{Zn} \rightarrow \text{Cd} \rightarrow \text{Hg}$  та  $\text{S} \rightarrow \text{Se} \rightarrow \text{Te}$  закономірно змінюються фізико-хімічні властивості. Так,



спостерігається зміна температури плавлення для сполук даного ряду в сторону її пониження (1793 К для ZnSe, 1512 К для CdSe та 1072 К для HgSe) або зменшення енергії активації від 2,7 для ZnSe до 0,02 еВ для HgTe відповідно (табл. 1.2).

Таблиця 1.2.

Основні фізико-хімічні дані для сполук  $V^{II}-X$  [7]

Сполука	ПГ	Параметри комірки, нм		$E_g$ , eV
		$a$	$c$	
CdS	$F \bar{4}3m$	5,830	-	2,4
	$R\bar{6}_3mc$	4,1348	6,7490-	-
ZnSe	$F \bar{4}3m$	0,5666(8)	-	2,7
	$R\bar{6}_3mc$	0,401	0,654	-
CdSe	$F \bar{4}3m$	0,6084	-	1,8
	$R\bar{6}_3mc$	0,4309	0,7021	-
CdTe	$F \bar{4}3m$	0,6481	-	1,5
	$R\bar{6}_3mc$	0,457	0,747	-
HgTe	$F \bar{4}3m$	0,6460	-	0,02

ZnSe використовують при виготовленні інфрачервоних лазерів [24], нанопорошків, для створення оптично прозорої кераміки з підвищеною механічною міцністю, яка здатна пропускати електромагнітне випромінювання [25–27]. CdSe використовують для виготовлення фотоелектрохімічних елементів, газових сенсорів, фотопровідників, тонкоплівкових транзисторів, детекторів гамма-випромінювання, великоекранних рідкокристалічних дисплеїв тощо [28], також широко застосовують як барвник при фарбуванні скла, оскільки надає йому жовто-червоного забарвлення [29]. HgTe в поєднанні з CdTe є основним матеріалом, що використовується для інфрачервоних детекторів [30, 31]. Крім того, сполуки  $V^{II}X$  знайшли своє використання як елементи установок сонячних батарей, як оптичні та лазерні матеріали [32–38].

### 1.1.3. Системи $D^{IV} - X$ , ( $D^{IV} - Si, Ge, Sn$ ; $X - S, Se, Te$ )

Сполуки складу  $D^{IV}X_2$  утворюються у системах  $D^{IV}-X$ . У системі  $Ge-S$  (рис. 1.9) відомо про утворення сполук  $GeS$  та  $GeS_2$  [7]. Сполука  $GeS_2$  характеризується конгруентним типом плавлення при 1123 К. Дані кристалічної структури сполуки  $GeS_2$  наведено в табл. 1.3.

У системі  $Sn-S$  (рис. 1.10), дослідженій в роботі [39], наведено дані про утворення халькогенідів  $SnS$  та  $SnS_2$ . Сполука  $SnS_2$  характеризується конгруентним типом плавлення при 1143 К та кристалізується у тригональній сингонії (табл. 1.3 [40–41]).

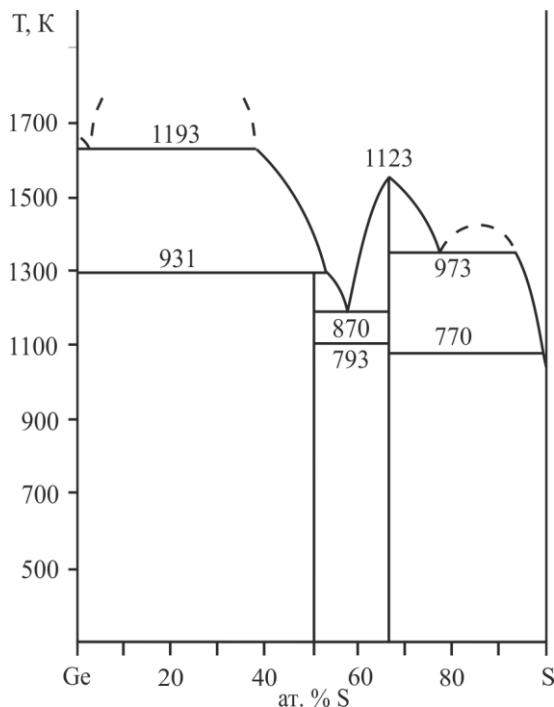


Рис. 1.9. Діаграма стану  
Системи  $Ge-S$  [7]

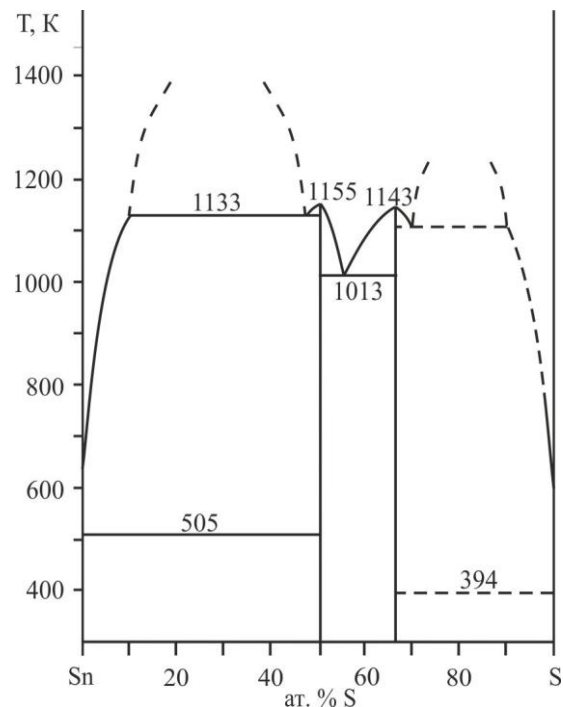


Рис. 1.10. Діаграма стану  
Системи  $Sn-S$  [39]

Сполуки  $Si(Ge, Sn)Se_2$ , що утворюються у відповідних системах (рис. 1.11–1.13) володіють незначною гомогенністю, мають конгруентний тип плавлення при 1245, 1013 та 948 К для  $SiSe_2$ ,  $GeSe_2$  та  $SnSe_2$  відповідно [42–44]. Зразки системи  $Ge-Se$ , зі сторони Селену демонструють сильну тенденцію до формування скла [45]. Силіцій телурид ( $SiTe_2$ ) утворюється інконгруентно при 705 К (рис. 1.14) та кристалізується в тригональній просторовій групі  $P\bar{3}m1$

(СТ  $\text{CdI}_2$ ) [46]. В роботі [47] наведено дані утворення лише однієї сполуки, що відповідає складу  $\text{Si}_2\text{Te}_3$  та утворюється інконгруентно у системі Si–Te при 1158 К (60 мол. % Te) або при 1165 К згідно [48].

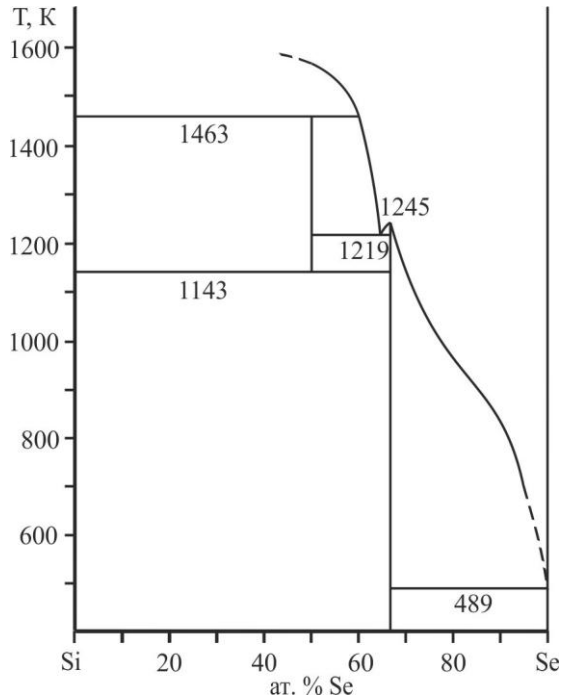


Рис. 1.11. Діаграма стану системи Si–Se [42]

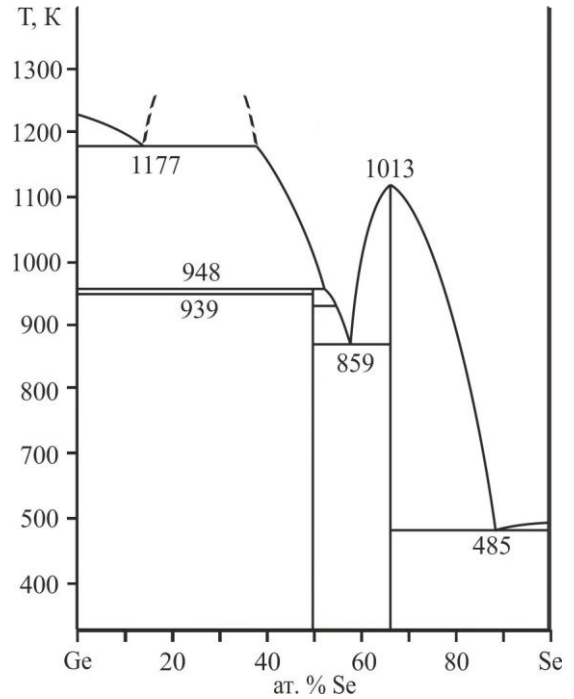


Рис. 1.12. Діаграма стану системи Ge–Se [43]

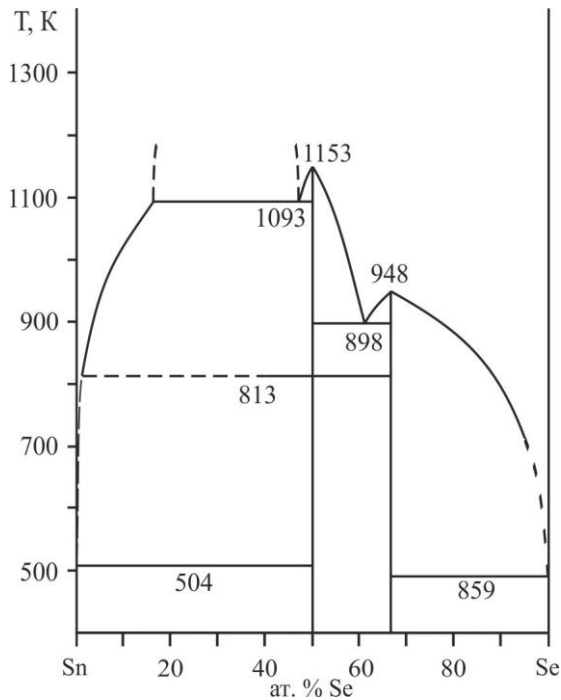


Рис. 1.13. Діаграма стану системи Sn–Se [44]

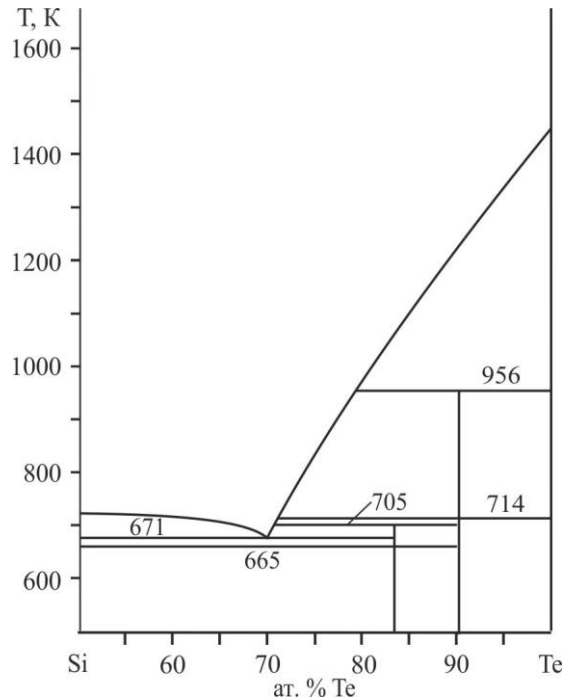


Рис. 1.14. Діаграма стану системи Si–Te [45]

Основні фізико-хімічні дані сполук  $D^{IV}X_2$  наведено у табл. 1.3.

Таблиця 1.3

Основні фізико-хімічні дані для сполук  $D^{IV}S (Se, Te)_2$

Сполука	ПГ	Параметри комірки, нм			$E_g, eV$
		$a$	$b$	$c$	
GeS <sub>2</sub>	$Pc$ [7]	0,6875	2,255	0,6809	3,6 [39]
		$\beta = 120,45$			
SnS <sub>2</sub>	$P\bar{3}m1$ [7]	0,3646	–	0,588	2,2 [49]
SiSe <sub>2</sub>	$Ibam$ [7]	0,9669	0,599	0,585	1,73 [50-52]
SiTe <sub>2</sub>	$P\bar{3}m1$ [53]	0,7016	-	0,6728(6)	1,85 [54]
GeSe <sub>2</sub>	$P2_1/c$ [7]	0,7016	1,6796	1,183	2,3 [55]
		$\beta = 90,65^\circ$			
SnSe <sub>2</sub>	$P\bar{3}m1$ [7]	0,3811	–	0,6137	1,0 [56]

Загалом сполуки складу  $D^{IV}X_2$  підпорядковуються принципам зміни фізико-хімічних властивостей при зміні хімічного складу. Так, наприклад, закономірно зменшуються температури плавлення у ряду  $Si \rightarrow Ge \rightarrow Sn$  в сторону її пониження (1243 К для SiSe<sub>2</sub> [42], 1013 К для GeSe<sub>2</sub> [7] та 948 К для SnSe<sub>2</sub> [44]).

## 1.2. Фазові рівноваги у квазібінарних системах $Tl_2X-B^{II}X$ , $Tl_2X-D^{IV}X_2$ , $D^{IV}X_2-B^{II}X$ та фізико-хімічні властивості сполук $Tl_2D^{IV}X_3$ , $X - S, Se$

У даному підрозділі розглянуто квазібінарні системи  $Tl_2X-B^{II}X$ ,  $Tl_2X-D^{IV}X_2$ ,  $B^{II}X-D^{IV}X_2$  ( $B^{II} - Zn, Cd$ ;  $D^{IV} - Si, Ge, Sn$ ,  $X - S, Se$ ), що є обмежуваними досліджуваних квазіпотрійних систем. В системах  $Tl_2X-B^{II}X$  та більшості  $B^{II}X-D^{IV}X_2$  сполуки не утворюються (за винятком систем CdSe-SiSe<sub>2</sub>, CdS(Se)-GeS(Se)<sub>2</sub>) і триангулюючими в досліджуваних системах є перерізи, що виходять із обмежуваних систем  $Tl_2X-D^{IV}X_2$ , в кожній з яких утворюється по три сполуки.

### 1.2.1. Системи $Tl_2X-B^{II}X$ ( $B^{II} - Zn, Cd$ ; $X - S, Se$ )

З літературних даних відомо про побудовану діаграму стану системи  $Tl_2S-CdS$  [57], яка є квазібінарною евтектичного типу з координатами евтектичної точки 5 мол. %  $CdS$ , 710 К. Розчинність на основі  $Tl_2S$  та  $CdS$  не перевищує 1 мол. % (рис. 1.15).

Відомості про фазові рівноваги в системі  $Tl_2Se-ZnSe$  відсутні.

У літературних джерелах вказано про декілька варіантів побудованих діаграм стану системи  $Tl_2Se-CdSe$  [58, 59], що відрізняються між собою

характером фазових рівноваг та методами дослідження (рис. 1.16–1.17).

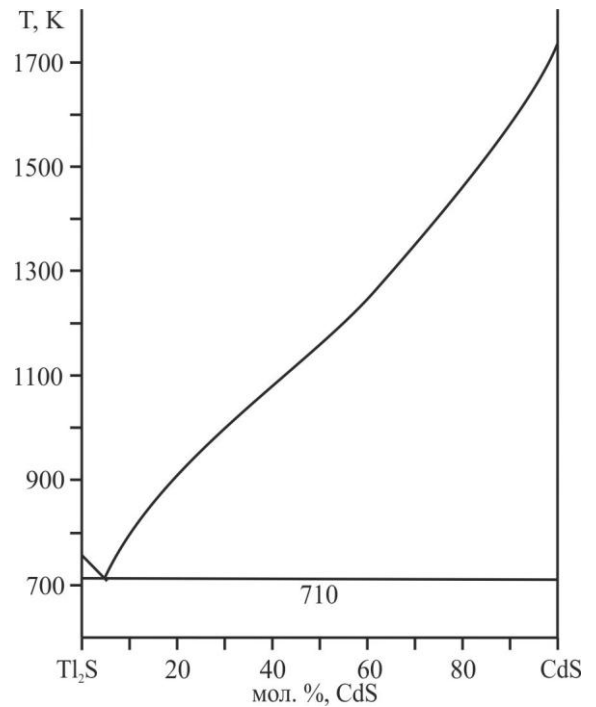


Рис. 1.15. Діаграма стану системи  $Tl_2S-CdS$  [57]

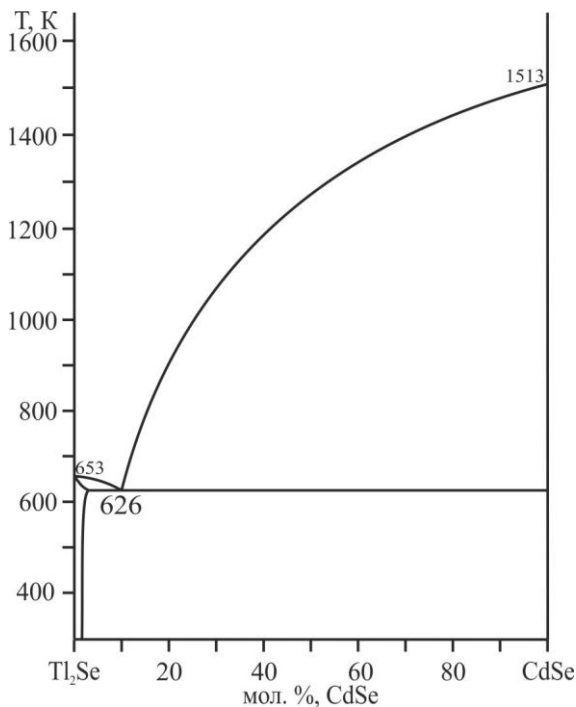


Рис. 1.16. Діаграма стану системи  $Tl_2S-CdSe$  [58]

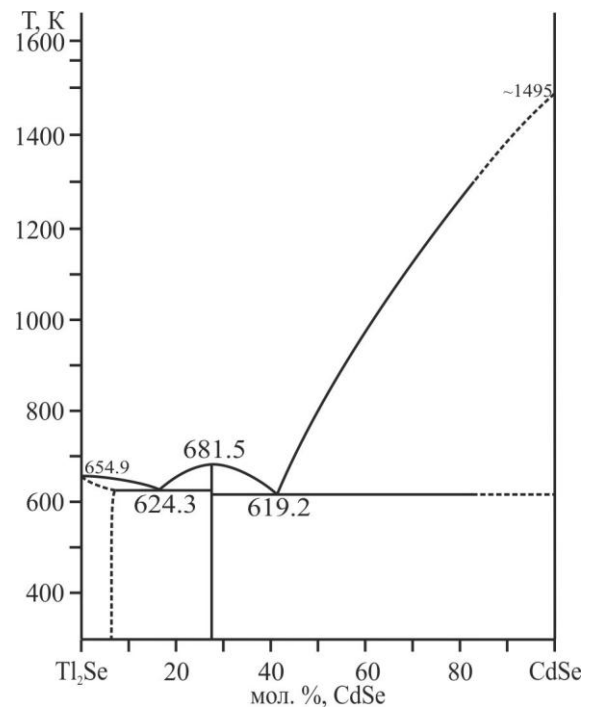


Рис. 1.17. Діаграма стану системи  $Tl_2S-CdSe$  [59]

Відповідно до результатів роботи [58], система  $Tl_2Se-CdSe$  належить до евтектичного типу з координатами евтектичної точки 10 мол. %, 626 К. У роботі [59] вказано на існування тернарної сполуки при 27.3 мол. %  $CdSe$ , що відповідає складу  $Tl_{16}Cd_3Se_{11}$  та утворюється конгруентно при 581 К.

### 1.2.2. Системи $Tl_2X-D^{IV}X_2$ ( $D^{IV} - Si, Ge, Sn; X - S, Se$ )

При дослідженні системи  $Tl_2S-SiS_2$  (рис. 1.18) встановлено існування трьох сполук:  $Tl_4SiS_4$ ,  $Tl_2SiS_3$  та  $Tl_2Si_2S_5$ . Сполука  $Tl_2SiS_3$  утворюється конгруентно при 853 К [60]. Діаграму стану системи  $Tl_2Se-SiSe_2$  (рис. 1.19) побудовано в межах концентрацій 0–52,5 мол. %  $SiSe_2$  через гідроліз зразків системи в інтервалі концентрацій більше 50 мол. %  $SiSe_2$ . Встановлено існування двох сполук  $Tl_4SiSe_4$  та  $Tl_2SiSe_3$  з конгруентним типом плавлення. Сполука  $Tl_2SiSe_3$  утворюється при 833 К [60]. Параметри кристалічної структури тернарних сполук систем  $Tl_2X-SiX_2$  ( $X - S, Se$ ) наведено в табл. 1.4.

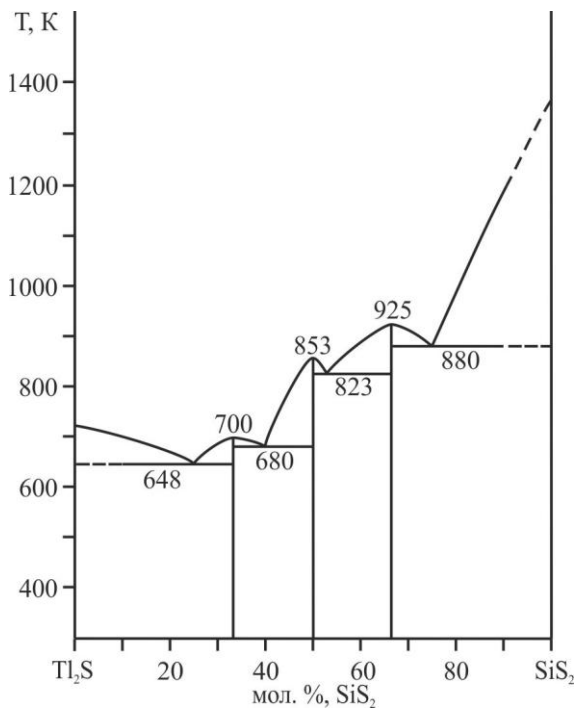


Рис. 1.18. Діаграма стану системи  $Tl_2S-SiS_2$  [60]

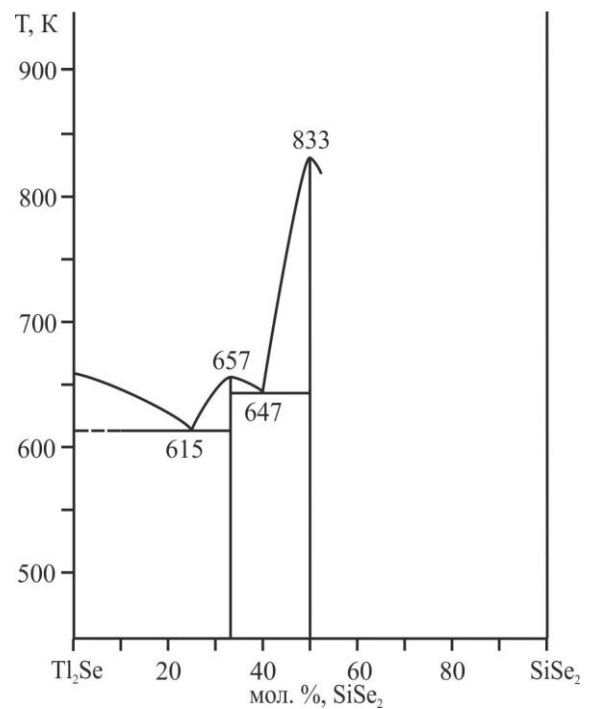


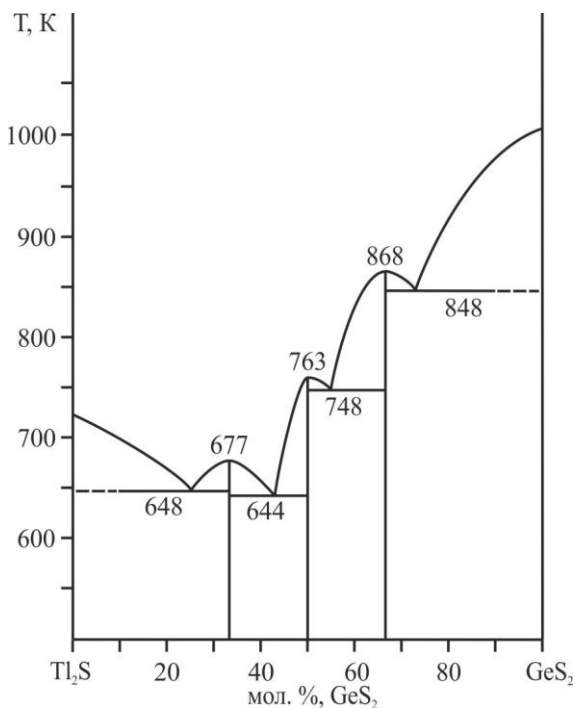
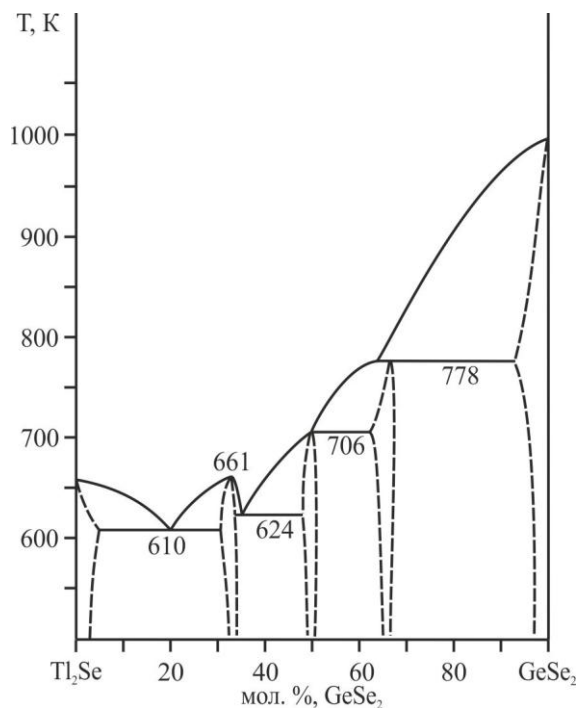
Рис. 1.19. Діаграма стану системи  $Tl_2Se-SiSe_2$  [60]

Таблиця 1.4

Кристалічні параметри сполук систем систем  $Tl_2X-SiX_2$  ( $X - S, Se$ )

Сполука	ПГ	Періоди ґратки, нм			Л-ра
		<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	
$Tl_2SiS_3$	<i>P</i> -1	0,6699	0,6645	0,8380	[61]
		$\alpha=90,32^\circ; \beta=112,00^\circ; \gamma=112,32^\circ$			
$Tl_4SiS_4$	<i>Cc</i>	1,2518	1,1241	0,7567	[62]
		$\beta=112,80^\circ$			
$Tl_2SiSe_3$	<i>P</i> -1	0,6875	0,6866	0,8731	[61]
		$\alpha=90,50^\circ; \beta=111,69^\circ; \gamma=113,70^\circ$			
$Tl_4SiSe_4$	<i>C2/c</i>	1,1664	0,7277	2,4903	[62]
		$\beta=99,93^\circ$			

У системі  $Tl_2S-GeS_2$  згідно з даними [63] утворюються три сполуки  $Tl_4GeS_4$ ,  $Tl_2GeS_3$  та  $Tl_2Ge_2S_5$ , які плавляться конгруентно. Сполука  $Tl_2GeS_3$  плавиться при 763 К (рис. 1.21). У системі  $Tl_2Se-GeSe_2$  [64] утворюються три тернарні сполуки аналогічного складу. Автори роботи [64] стверджують, що сполука  $Tl_4GeSe_4$  утворюється конгруентно при 661 К, а сполуки  $Tl_2GeSe_3$  та  $Tl_2Ge_2Se_5$  – інконгруентно при 706 К та 778 К відповідно (рис. 1.21).

Рис. 1.20. Діаграма стану системи  $Tl_2S-GeS_2$  [63]Рис. 1.21. Діаграма стану системи  $Tl_2Se-GeSe_2$  [64]

Параметри кристалічної структури тернарних сполук наведено в табл. 1.5.

За іншими результатами [65] та [66] одна тернарна сполука  $Tl_4GeSe_4$  утворюється конгруентно при 655 чи 661 К, ще дві –  $Tl_2GeSe_3$  та  $Tl_2Ge_2Se_5$  – інконгруентно при 714 чи 721 К та 775 чи 773 К відповідно. Згідно з даними авторів [67] усі три сполуки  $Tl_4GeSe_4$ ,  $Tl_2GeSe_3$  та  $Tl_2Ge_2Se_5$  плавляться з відкритим максимумом при 650 К, 710 К та 770 К відповідно. Параметри кристалічної структури тернарних сполук систем  $Tl_2X-GeX_2$  (X – S, Se) наведено в табл. 1.5 [68-73].

У системі  $Tl_2S-SnS_2$  згідно з [74] та [75] дві тернарні сполуки  $Tl_4SnS_4$  та  $Tl_2SnS_3$  утворюються конгруентно при 738 чи 723 К та 698 чи 693 К, а третя сполука  $Tl_2Sn_2S_5$  – інконгруентно при 733 чи 732 К (рис. 1.22) відповідно.

Таблиця 1.5.

Кристалічні та деякі фізичні параметри сполук системи  $Tl_2X-GeX_2$

Сполука	ПГ	Періоди ґратки, нм			Л-ра
		<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	
$Tl_2Ge_2S_5$	<i>C2/c</i>	1,4967	1,4980	0,8812	[68]
		$\beta=106,98^\circ$			
$Tl_2GeS_3$	<i>P-1</i>	0,6702	0,6748	0,8446	[69]
		$\alpha=90,38^\circ; \beta=111,63^\circ; \gamma=113,29^\circ$			
$Tl_4GeS_4$	<i>Cc</i>	1,2501	1,1248	0,7608	[70]
		$\beta=112,21^\circ$			
$Tl_2Ge_2Se_5$	<i>C2/c</i>	1,5602	1,5549	0,9052	[71]
		$\beta=107,10^\circ$			
$Tl_2GeSe_3$	<i>P-1</i>	0,6925	0,6934	0,8771	[72]
		$\alpha=90,55^\circ; \beta=111,42^\circ; \gamma=114,45^\circ$			
$Tl_4GeSe_4$	<i>C2/c</i>	1,16700	0,73170	2,56030	[73]
		$\beta=106,54^\circ$			

У роботі [66] показано, що сполуки  $Tl_4SnS_4$  та  $Tl_2SnS_3$  мають області гомогенності, які при температурі 423 К становлять 1,4 мол. % та 0,5 мол. % відповідно.

У системі  $Tl_2Se-SnSe_2$  встановлено існування трьох сполук. В роботі [74]



вказується, що сполуки  $Tl_4SnSe_4$  та  $Tl_2SnSe_3$  плавляться конгруентно при 718 К та 735 К відповідно, а сполука  $Tl_2Sn_2Se_5$  – інконгруентно при 732 К та є ендотермічною в інтервалі 655 К–732 К (рис. 1.23). За результатами [76] сполука  $Tl_2SnSe_3$  утворюється конгруентно при 745 К, дві інші сполуки  $Tl_4SnSe_4$  та  $Tl_2Sn_2Se_5$  – інконгруентно при 693 К та 733 К. Згідно з результатами [77] сполука  $Tl_4SnSe_4$  утворюється конгруентно при 699 К, а сполуки  $Tl_2SnSe_3$  та  $Tl_2Sn_2Se_5$  – інконгруентно при 714 К та в інтервалі 636–745 К відповідно.

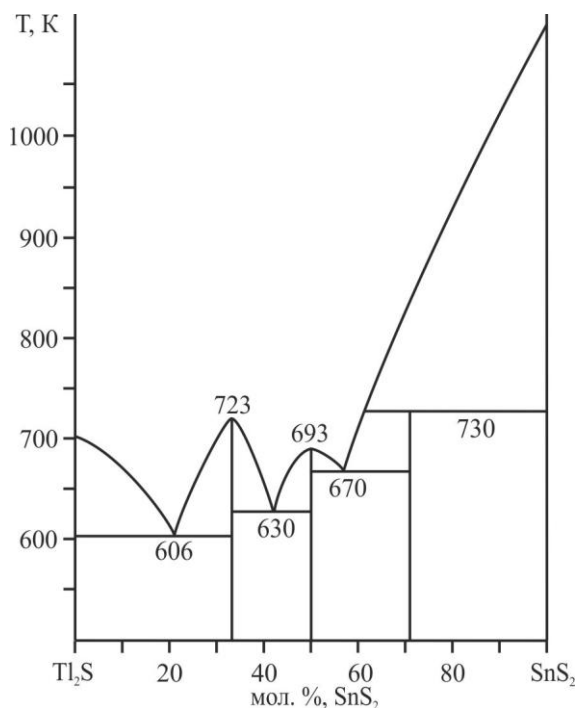


Рис. 1.22. Діаграма стану системи  $Tl_2S-SnS_2$  [75]

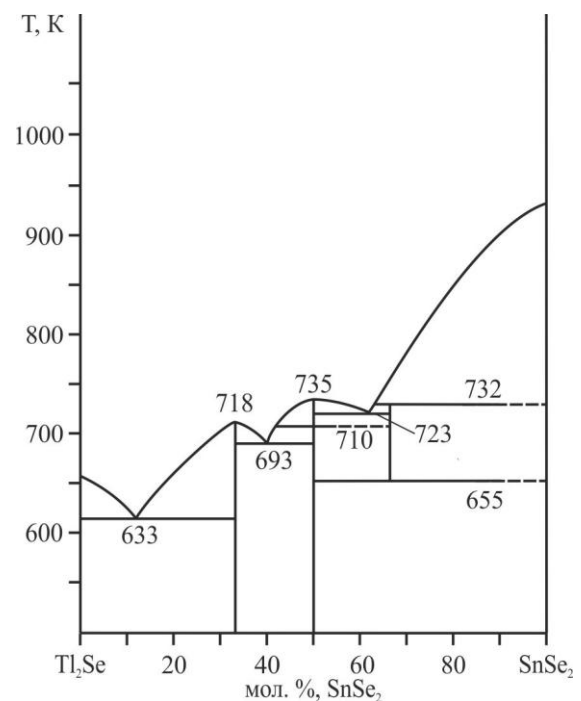


Рис. 1.23. Діаграма стану системи  $Tl_2Se-SnSe_2$  [74]

У даній роботі згадано також про конгруентне утворення в даній системі сполук складів  $Tl_{30}SnSe_{17}$  та  $Tl_4Sn_3Se_8$  при 663 К та 749 К відповідно.

Для сполук  $Tl_2D^{IV}X_3$  характерна низька симетрія (табл. 1.4–1.6 [78–82]). Вони кристалізуються здебільшого в триклінній сингонії, деякі – в моноклінній і ромбічній. Сполуки типу  $Tl_4D^{IV}X_4$  та декотрі з типу  $Tl_2D^{IV}X_5$  кристалізуються в моноклінній сингонії. Нецентросиметрична природа кристалічної структури сполук  $Tl_2D^{IV}X_3$  дозволяє застосовувати їх у якості матеріалів, що проявляють нелінійно-оптичні ефекти у галузях, де такі властивості необхідні [83].

Таблиця 1.6.

Кристалічні та деякі фізичні параметри сполук систем  $Tl_2X-SnX_2$ 

Сполука	ПГ	Періоди ґратки, нм			Л-ра
		<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	
$Tl_2Sn_2S_5$	$C2/c$	1,1115	0,7723	1,1492	[78]
		$\beta=108,60^\circ$			
$Tl_2SnS_3$	$C2/m$	2,303	0,3834	0,7379	[79]
		$\beta=94,07^\circ$			
$Tl_4SnS_4$	$P2_1/c$	0,8395	0,8280	1,5398	[80]
		$\beta=103,69^\circ$			
$Tl_2SnSe_3$	$Pnam$	0,8051	0,8169	2,124	[81]
$Tl_4SnSe_4$	$P2_1/c$	0,8481	0,8411	1,5800	[82]
		$\beta=102,39^\circ$			

### 1.2.3. Системи $V^{II}X-D^{IV}X_2$ та властивості сполук

У роботах [84-86] повідомляється про утворення сполук з Цинком, Кадмієм, Меркурієм при різних мольних співвідношеннях елементів, а саме 2-1-4, 2-1-3 та 1-1-3. При дослідженнях системи  $ZnSe-GeSe_2$  (рис. 1.24), що були проведені у роботах [84-86, 87], повідомляється про існування в даній системі сполук  $ZnGeSe_3$  [84] та  $Zn_2GeSe_4$  [85] зі структурою сфалериту.

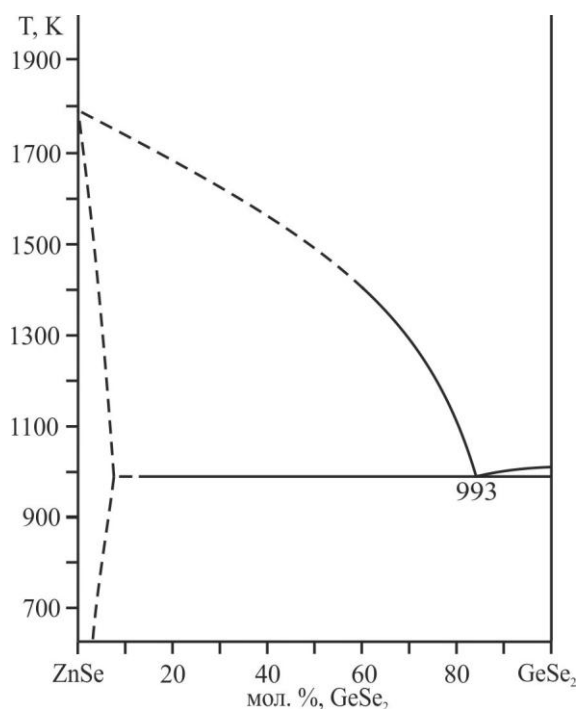


Рис. 1.24. Діаграма стану системи  $ZnSe-GeSe_2$  [87]

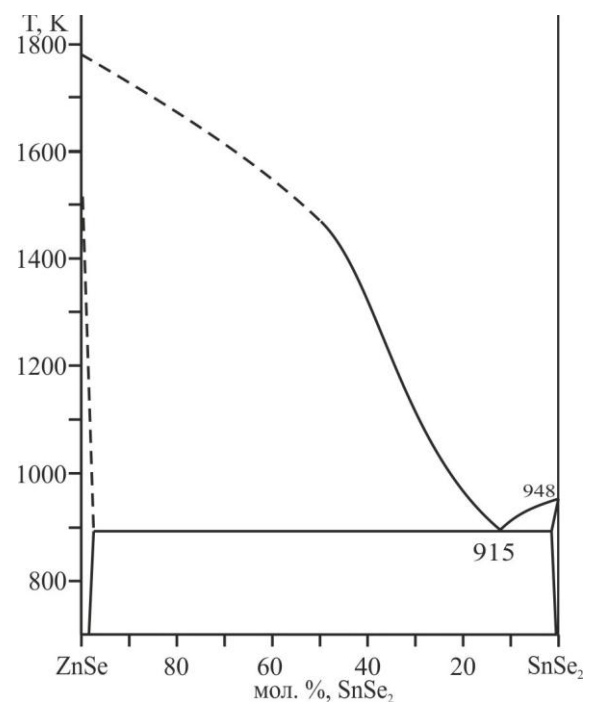


Рис. 1.25. Діаграма стану системи  $ZnSe-SnSe_2$  [88]

Не вдалося отримати дані сполуки авторам робіт [86, 87]. Згідно [87] ця система є евтектичного типу з координатами евтектичної точки 16 мол. % ZnSe та 933 К.

Дослідження квазіподвійної системи ZnSe–SnSe<sub>2</sub>, що проведені у роботах [88, 89], вказують на евтектичний тип взаємодії (рис. 1.25) з координатами евтектичної точки 12 мол. % ZnSe [89] або 16 мол.% ZnSe [88] та температурою евтектичного процесу 915 К згідно з [88, 89].

В системі CdS-GeS<sub>2</sub> перитектично утворюється сполука Cd<sub>4</sub>GeS<sub>6</sub> при 1337 К [90] зі складом перитектичної точки 28 мол. % GeS<sub>2</sub>, фазовим переходом для Cd<sub>4</sub>GeS<sub>6</sub> при 1306-1308 К та складом евтектичної точки 69 мол. % GeS<sub>2</sub> при 1076 К (рис. 1.26). Згідно з [91] сполука Cd<sub>4</sub>GeS<sub>6</sub> утворюється при 1048 К зі складом перитектичної точки – 30 мол. % GeS<sub>2</sub>. Координати евтектики – 79 мол. % GeS<sub>2</sub>, 973 К. Розчинність на основі GeS<sub>2</sub> становить до 7 мол. % CdS при 973 К. Сполука Cd<sub>4</sub>GeS<sub>6</sub> кристалізується у власному структурному типі і є родоначальником сполук ікосаедричного класу [92].

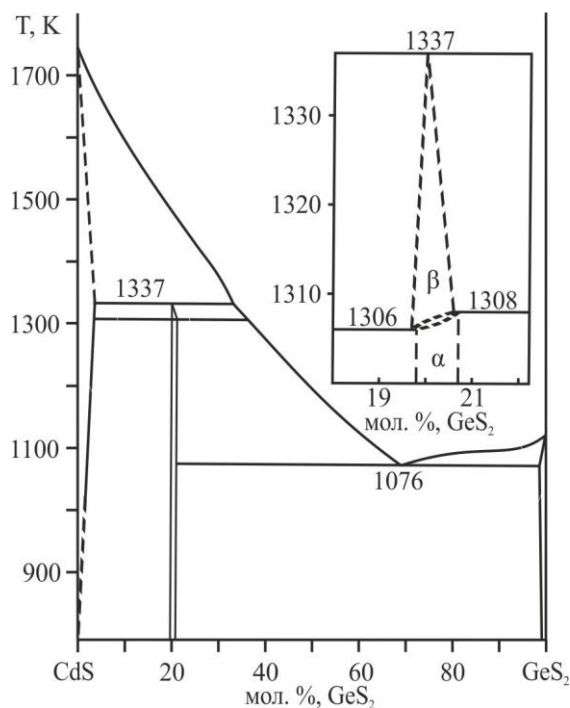


Рис. 1.26. Діаграма стану системи CdS-GeS<sub>2</sub> [90]

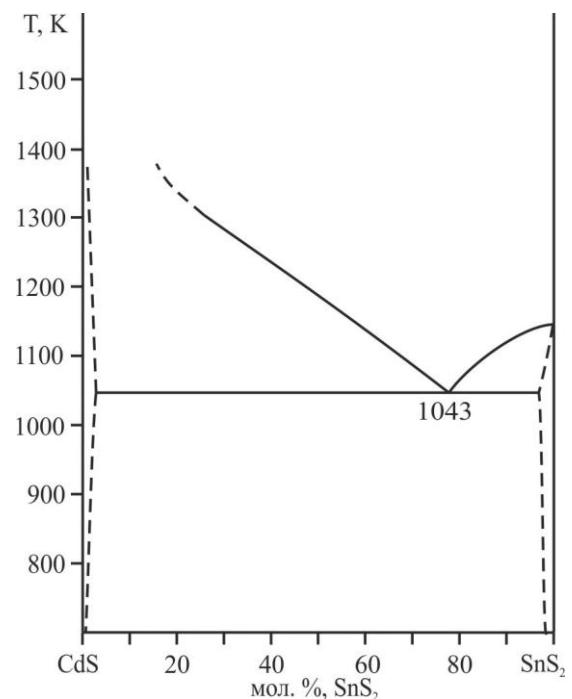


Рис. 1.27. Діаграма стану системи CdS–SnS<sub>2</sub> [87]

У табл. 1.7 наведено параметри решітки  $\text{Cd}_4\text{GeS}_6$ . Розчинність на її основі становить 20-21 мол. %  $\text{GeS}_2$  для НТМ- $\text{Cd}_4\text{GeS}_6$  (або 19.9–20.75 мол. %  $\text{CdS}$  згідно тензиметричними даними [93]. Значення твердих розчинів при температурі відпалу 810 К на основі компонентів системи становить менше 1.5 мол. %  $\text{GeS}_2$  на основі  $\text{CdS}$  та менше 1 мол. %  $\text{CdS}$  на основі  $\text{GeS}_2$ .

Перші дослідження системи  $\text{CdS-SnS}_2$  проведено у [94], де вказано на утворення трьох сполук:  $\text{CdSn}_2\text{S}_5$ , що утворюється конгруентно при 1075 К, а також  $\text{CdSnS}_3$  та  $\text{Cd}_2\text{SnS}_4$ , що утворюються перитектично при 960 та 1060 К відповідно. Подальші дослідження заперечують їх існування. Діаграма стану системи  $\text{CdS-SnS}_2$  90 (рис. 1.27) згідно [87] належить до евтектичного типу без утворення проміжних сполук.

Координати евтектичної точки складають 22 мол. %  $\text{CdS}$ , 1043 К.

Система  $\text{CdSe-SiSe}_2$  представлена на рис. 1.28 [95]. Сполука  $\text{Cd}_4\text{SiSe}_6$  утворюється інконгруентно при 1416 К та має поліморфний перехід при 1231-1237 К (з областю гомогенності). Склад евтектичної точки 59 мол. %  $\text{SiSe}_2$ , 1185 К, відповідно. Область гомогенності на основі сполуки  $\alpha\text{-Cd}_4\text{SiSe}_6$  є в інтервалі 19.9 – 20.5 мол. %  $\text{SiSe}_2$ .

Розчинність  $\text{SiSe}_2$  в  $\text{CdSe}$  є не більше, ніж 0.6 мол. %  $\text{CdSe}$ . Сполука  $\alpha\text{-Cd}_4\text{SiSe}_6$  кристалізується в моноклінній структурі (*III Cc*) ([96], табл. 1.7).

У роботах [97, 98] підтверджується інконгруентне утворення у системі  $\text{CdSe-GeSe}_2$  (рис. 1.29) сполуки  $\text{Cd}_4\text{GeSe}_6$ , що при 1113 К чи при 1136 К відповідно, утворюючи евтектику з  $\text{GeSe}_2$  при 30 мол. %  $\text{CdSe}$  при температурі

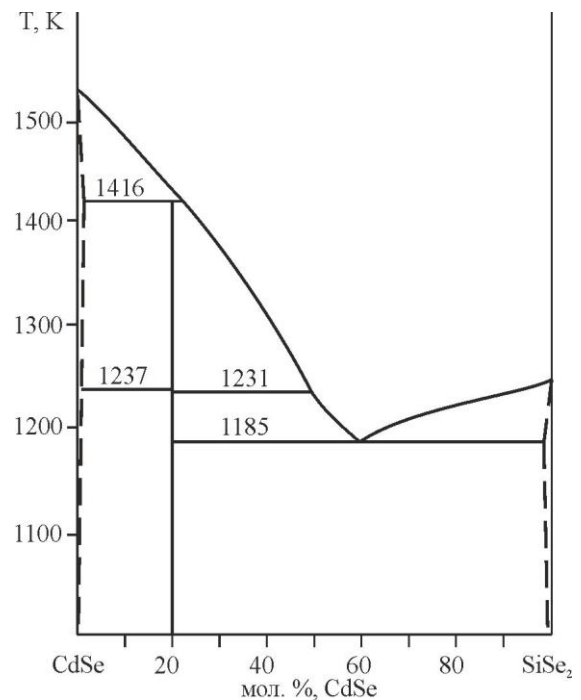


Рис. 1.28. Діаграма стану системи  $\text{CdSe-SiSe}_2$  [95]

989 К з координатами перитектичної точки 49 мол. % CdSe. Область гомогенності для  $Cd_4GeSe_6$  лежить у межах 78,9 – 80,1 мол. % CdSe. Розчинність на основі вихідних сполук лежить в межах 2 мол. % CdSe та 1 %  $GeSe_2$  [98]. Тернарна сполука  $Cd_4GeSe_6$  кристалізується в моноклінній сингонії (табл. 1.7.) [99, 100].

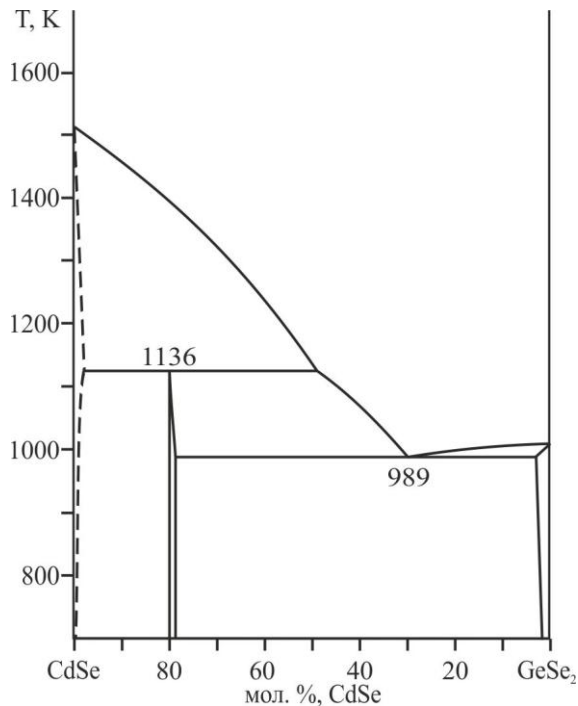


Рис. 1.29. Діаграми стану системи CdSe–GeSe<sub>2</sub> [98]

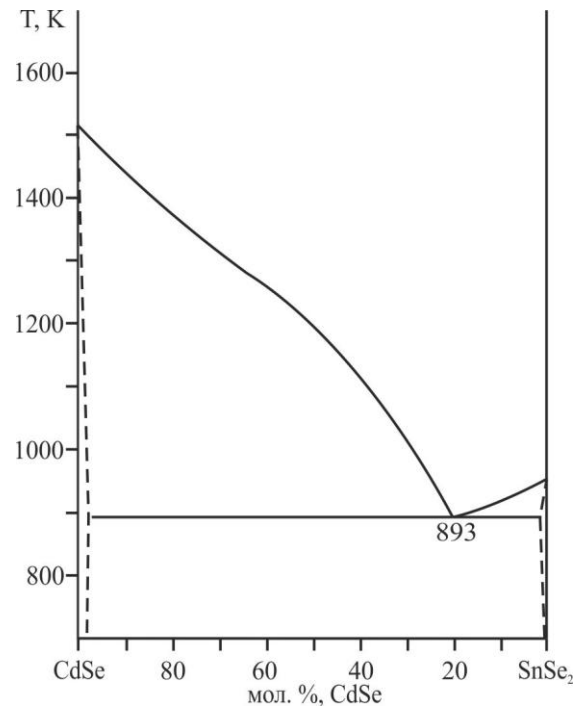


Рис. 1.30. Діаграма стану системи CdSe–SnSe<sub>2</sub> [87]

Діаграма стану системи CdSe–SnSe<sub>2</sub> згідно з [87] є евтектичного типу з координатами евтектичної точки 78 мол. % SnSe<sub>2</sub> та 893 К (рис. 1.30).

Таблиця 1.7

Кристалографічні параметри сполук систем CdX–Si(Ge)X<sub>2</sub>, де X – S, Se

Сполука	ПГ	Періоди ґратки, нм			Л-ра
		<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	
Cd <sub>4</sub> GeS <sub>6</sub>	Cc	12.346(2)	7.084(1)	12.378(2)	[92]
		$\beta = 110.20(2)^\circ$			
Cd <sub>4</sub> SiSe <sub>6</sub>	Cc	1.282(66)	7.35(91)	1281(97)	[96]
		$\beta = 110.052^\circ$			
Cd <sub>4</sub> GeSe <sub>6</sub>	Cc	1,281	0,738	1,279	[99]
		$\beta = 109.34^\circ$			
		1,2823	0,7409	1,2802	[100]
		$\beta = 109.60^\circ$			

Існування сполуки  $\text{CdSnSe}_3$ , що наведена в [84] не підтверджено. Розчинність при температурі відпалу (823 K) на основі  $\text{CdSe}$  становить 1 мол. %  $\text{SnSe}_2$ , на основі  $\text{SnSe}_2$  – менше, ніж 0,5 мол. %  $\text{CdSe}$  [87].

### 1.3. Тетрарні халькогенідні системи $\text{Tl}_2\text{X}-\text{B}^{\text{II}}\text{X}-\text{D}^{\text{IV}}\text{X}_2$

У літературі відомо про дослідження рівноваг у сульфуро- та селеновмісних квазіпотрійних системах  $\text{Tl}_2\text{X}-\text{B}^{\text{II}}\text{X}-\text{D}^{\text{IV}}\text{X}_2$  (де  $\text{B}^{\text{II}}$  – Hg, Pb;  $\text{D}^{\text{IV}}$  – Si, Ge, Sn; X – S, Se) [101–107], в яких утворюються тетрарні сполуки складів  $\text{Tl}_2\text{B}^{\text{II}}\text{D}^{\text{IV}}\text{X}_4$ ,  $\text{Tl}_2\text{B}^{\text{II}}\text{D}^{\text{IV}}_2\text{X}_6$  та  $\text{Tl}_2\text{B}^{\text{II}}\text{D}^{\text{IV}}_3\text{X}_8$ . Спосіб утворення та кристалографічні параметри тетрарних сполук наведено в табл. 1.8. Ці халькогеніди кристалізуються у моноклінній (*ПГ*  $P2_1/a$ ), кубічній (*ПГ*  $I-43d$ ) та, частіше, в тетрагональній сингоніях (*ПГ*  $I-42m$ ).

Також, відомо про існування аналогічних тетрарних сполук з лужними металами та Cu, Ag складів 2:1:1:4. Наприклад,  $\text{Cu}_2\text{MgSnS}_4$  [108],  $\text{Cu}_2\text{CdGeSe}_4$  [109],  $\text{Ag}_2\text{FeSnS}_4$  [110],  $\text{Li}_2\text{CdGe}(\text{Sn})\text{Se}_4$  [111]. Дані халькогеніди відносяться до напівпровідників зі структурою алмазу та, завдяки високій термічній стабільності та іншим оптичним властивостям, можуть використовуватись в області нелінійно-оптичних застосувань.

Також утворюються тетрарні сполуки з лужними металами мольного складу 2:1:2:6, що володіють нелінійно-оптичними властивостями:  $\text{Na}_2\text{CdGe}_2\text{Se}_6$  (*ПГ*  $I4/mcm$ ) [112],  $\text{K}_2\text{MnGe}_2\text{Se}_6$  (*ПГ*  $P2_12_12_1$ ) [113]).

Сполуки складу 2:1:3:8 відомі з лужними металами, Купрумом (Аргентумом). Вони кристалізуються в ромбічній (*ПГ*  $P2_12_12_1$ :  $\text{Cs}_2\text{ZnGe}_3\text{Te}_8$ ,  $\text{Cs}_2\text{CdGe}_3\text{S}_8$  та  $\text{Cs}_2\text{CdGe}_3\text{Se}_8$  [114]), моноклінній (*ПГ*  $P2_1/a$ :  $\text{Cs}_2\text{ZnGe}_3\text{S}_8$  та  $\alpha\text{-K}_2\text{ZnSn}_3\text{S}_8$  [115, 116]), тетрагональній (*ПГ*  $I4_1/a$ ):  $\text{Cu}_2\text{FeSn}_3\text{S}_8$ ,  $\text{Cu}_2\text{CdSn}_3\text{S}_8$  [117]) або кубічній структурі алмазу (*ПГ*  $Fd-3m$ ):  $\text{Ag}_2\text{FeSn}_3\text{S}_8$  [118, 119].

Виходячи з того, що іони  $\text{Tl}^+$  є подібні до лужних металів та до іонів  $\text{Ag}^+(\text{Cu}^+)$ , нами зроблено припущення про можливість утворення тетрарних сполук з аналогічними чи подібними складами (2:1:1:4, 2:1:2:6, 2:1:3:8 тощо) у досліджуваних системах  $\text{Tl}_2\text{Se}-\text{CdSe}-\text{Si}(\text{Ge}, \text{Sn})\text{Se}_2$  та споріднених.

Таблиця 1.8

Кристалічні та фізичні параметри тетрарних сполук  $Tl_2B^{II}D^{IV}X_4$ 

Сполука	$T_{пл}, K$	ПГ	Періоди ґратки, нм			Література
			<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	
$Tl_2HgSiS_4$	654**	–	–	–	–	[101]
$Tl_2HgGeS_4$	698*	–	–	–	–	[101]
$Tl_2HgSnS_4$	718**	<i>I-42m</i>	0.78586(3)	–	0.67005(3)	[101, 106]
$Tl_2PbSiS_4$	818**	$P2_1/a$	0.88141(4)	0.90150(5)	1.04383(5)	[101, 104]
			$\beta=94.490$			
$Tl_2PbGeS_4$	781**	$P2_1/a$	0.89079	0.90951	1.04772	[101, 102]
			$\beta=94.116$			
$Tl_2HgSiSe_4$	703**	<i>I-42m</i>	0.80032(3)	–	0.66879(4)	[101, 103]
$Tl_2HgGeSe_4$	764*		0.79947(4)	–	0.67617(4)	[101, 103]
$Tl_2HgSnSe_4$	883**		0.80407(1)	–	0.68852(2)	[101]
$Tl_2PbSiSe_4$	788**	$P2_1/a$	–	–	–	[101]
$Tl_2PbGeSe_4$	710**	$P2_1/a$	–	–	–	[101, 102]
$Tl_2MnGeTe_4$	–	<i>I-42m</i>	0.8399	–	0.6963	[107]
$Tl_2MnSnTe_4$	–		0.84503	–	0.71078	
$Tl_2CdGeTe_4$	–	<i>I-42m</i>	0.83825	–	0.70775	
$Tl_2CdSnTe_4$	–		0.84250	–	0.72171	
$Tl_2HgGeTe_4$	–		0.83571	–	0.70684	
$Tl_2HgSnTe_4$	–		0.8397	–	0.7157	

\*\* – інконгруентний спосіб утворення

\* – конгруентний спосіб утворення

#### 1.4. Висновки з літературного огляду

Проведено огляд літературних джерел по бінарних, квазібінарних та аналогічних до квазіпотрійних  $Tl_2Se-CdSe-Si(Ge, Sn)Se_2$ .

У бінарних системах утворюються сполуки різного складу, зокрема і  $Tl_2S(Se, Te)$ ;  $ZnSe$ ,  $CdS(Se, Te)$ ,  $HgTe$ ;  $SiSe(Te)_2$ ;  $GeS(Se)_2$ ,  $SnS(Se)_2$ . Ці сполуки

володіють сталою будовою, конгруентним типом плавлення та мають стехіометричний склад, тому можуть бути компонентами квазітернарних систем  $Tl_2Se-CdSe-Si(Ge, Sn)Se_2$  та споріднених.

Квазібінарні системи типу  $Tl_2X-B^{II}X$  є евтектичного типу взаємодії між бінарними халькогенідами з незначними протяжностями твердих розчинів на основі компонентів. Повідомляється також про утворення проміжних сполук в даних системах. Неоднозначність результатів потребує проведення додаткового експерименту для встановлення характеру фазових рівноваг у досліджуваних системах.

Для квазібінарних систем типу  $Tl_2X-D^{IV}X_2$  характерне утворення тернарних сполук при таких молярних співвідношеннях компонентів:  $Tl_2D^{IV}_2X_5$  (1:2),  $Tl_2D^{IV}X_3$  (1:1) та  $Tl_4D^{IV}X_4$  (2:1). Аналіз літературних джерел по фазовому утворенню тернарних сполук у цих системах показав, що сполуки типів  $Tl_4D^{IV}X_4$  та  $Tl_2D^{IV}X_3$  утворюються переважно за конгруентним механізмом, в той час як сполуки  $Tl_2D^{IV}_2X_5$ , мають переважаючим інконгруентний тип утворення, крім  $Tl_2Si_2S_5$  та  $Tl_2Ge_2S_5$ , що плавляться конгруентно. Спостерігається закономірне пониження температури плавлення для сульфуровмісних сполук типу  $Tl_2D^{IV}X_3$  (в ряді  $Si \rightarrow Ge \rightarrow Sn$ ), що можна пояснити зростаючим впливом на хімічний зв'язок ролі елемента  $D^{IV}$ , а саме збільшення його іонного радіусу, що призводить до енергетичного послаблення хімічного зв'язку, та зумовлює зменшення температури плавлення при переході  $Si \rightarrow Ge \rightarrow Sn$ . Така закономірність є характерною і для селеновмісних сполук даного типу. Сполуки  $Tl_2D^{IV}X_3$  мають ланцюгову шарувату будову та кристалізуються в основному в моноклінній ПГ  $P-1$ , а сполуки даного складу зі Sn – у триклінній та ромбічній сингоніях; сполуки типів  $Tl_4D^{IV}X_4$  та  $Tl_2D^{IV}_2X_5$  кристалізуються у триклінній сингонії.

У квазібінарних системах  $B^{II}X-D^{IV}X_2$  дані про наявність тернарних сполук типу  $B^{II}_2D^{IV}X_4$ ,  $B^{II}_2D^{IV}X_3$ ,  $B^{II}D^{IV}X_3$ , (2:1:4, 2:1:3 та 1:1:3) є суперечливими. Але утворюються сполуки типу  $B^{II}_4D^{IV}X_6$ , що належать до класу ікосаедричних, плавляться інконгруентно та кристалізуються у нецентросиметричній моноклінній сингонії ПГ  $Cc$ .



Вивчалися квазіпотрійні халькогенідні системи  $Tl_2X-B^{II}X-D^{IV}X_2$ , у яких двовалентними металами є  $B^{II} - Hg, Pb$ , чотиривалентними – є  $D^{IV} - Si, Ge, Sn$ ; халькогенами є  $X - S, Se$ . В них встановлено утворення на перерізах  $Tl_2D^{IV}X_3-B^{II}X$  сполук еквімолярного складу  $Tl_2B^{II}(Si, Ge, Sn)X_4$ ,  $Tl_2PbSiS_4$ ,  $Tl_{0,5}Pb_{1,75}GeS_4$  та підтверджено  $Tl_2PbGeS_4$ , а на перерізах  $D^{IV}X_2-Tl_2B^{II}D^{IV}X_4$  – сполук  $Tl_2Hg(Si, Ge)_2Se_6$ ,  $Tl_2B^{II}(Si, Ge)_3S_8$ . Халькогеніди  $Tl_2HgSnS_4$  та  $Tl_2HgSi(Ge, Sn)Se_4$  кристалізуються в *ПГ I-42m*,  $Tl_2PbSiS_4$  – в *ПГ P2<sub>1/a</sub>*, а  $Tl_{0,5}Pb_{1,75}GeS_4$  – в *ПГ I-43d*. Також відома структура шести телуридів складу  $Tl_2B^{II}D^{IV}Te_4$  ( $B^{II} - Cd, Hg, Mn$ ;  $D^{IV} - Ge, Sn$ ), що кристалізуються в *ПГ I-42m*.

Проаналізовано системи  $A_2X-B^{II}X-D^{IV}X_2$  ( $A^I - Cu, Ag$ ), де при мольних співвідношеннях елементів 2:1:1:4 та 2:1:3:8 встановлено утворення тетрарних сполук, що відповідають складам  $A^I_2B^{II}D^{IV}X_4$  (напр.,  $Cu_2CdGeSe_4$ ,  $Ag_2CdGe(Sn)Se_4$ ) та  $A^I_2B^{II}D^{IV}_3X_8$  ( $Cu_2CdSn_3S_8$ ,  $Ag_2FeSn_3S_8$ ). Враховуючи результати досліджень талієвмісних систем з Hg, Pb, подібність одновалентного Талію з одновалентними Аргентумом та Купрумом можна сподіватись на утворення сполук при аналогічних складах і в талієвмісних системах з Кадмієм та можливістю їх застосування в електро-, фото-оптичних та інших галузях.

Тетрарні сполуки мольних складів 2:1:1:4, 2:1:2:6 та 2:1:3:8 утворюються з лужними металами. Вони кристалізуються в ромбічній (*ПГ P2<sub>12</sub>2<sub>1</sub>*:  $Cs_2ZnGe_3Te_8$ ,  $Cs_2CdGe_3S_8$  та  $Cs_2CdGe_3Se_8$ , моноклінній (*ПГ P2<sub>1/a</sub>*:  $Cs_2ZnGe_3S_8$  та  $\alpha$ - $K_2ZnSn_3S_8$ ). Сполуки  $Cs_2M^{II}M^{IV}_3Se_8$  є напівпровідниками з широкою зміною електронних та оптичних властивостей. Дані сполуки можуть застосовуватись в якості детекторів випромінювання. Можна очікувати на утворення сполук подібних складів і в талієвмісних системах.

Отже, вивчення квазіпотрійних систем  $Tl_2Se-CdSe-Si(Ge, Sn)Se_2$  є перспективним об'єктом досліджень, які дозволять виявити нові тетрарні сполуки та тверді розчини на їх основі, встановити для них тип утворення, розрахувати кристалічну структуру, підібрати технологічні умови для вирощування монокристалів, виміряти для них фізичні властивості, зробити висновки щодо можливого застосування та розширити базу даних про халькогенідні напівпровідники.

## РОЗДІЛ 2. МЕТОДИКА ЕКСПЕРИМЕНТУ

### 2.1. Характеристика вихідних речовин та способів синтезу

Синтез зразків здійснювали за допомогою прямого одотемпературного методу сплавлянням простих речовин з високим ступенем чистоти: талію – 99.99 ваг. %, цинку – 99.99 ваг. %, кадмію – 99.9999 ваг. %, силіцію – 99.9999 ваг. %, германію – 99.9999 ваг. %, стануму – 99.999 ваг. %, сірки – 99.997 ваг. %, селену – 99.999 ваг. %, телуру – 99.999 ваг. %.

Для отримання сполук HgSe та HgTe для подальшого одержання на їх основі селенідних, телуридних сплавів на основі ртуті, попередньо проводили прямий метод синтезу, використовуючи ртуть марки Р-1.

Для зважування шихти користувалися електронними вагами типу WPS 60/C/2 “RAD WAG”. Загальна маса наважки становила 1,0-1,5 г. Шихту поміщали у попередньо підготовлені кварцові ампули. Сірку додатково очищали перегонкою через динамічний вакуум. Оксидну плівку темно-сірого кольору, що утворюється на поверхні талію, перед проведенням синтезу очищували механічно.

Кварцові ампули вакуумували до тиску  $1.33 \times 10^{-2}$  Па. Синтез проводили в муфельній печі МП-60, виробництва фірми “Progret”, з програмованим регулятором температури ПР-03, а також в промислових печах СШОЛ-0.1,6/12-МЗ-У4-2 (ТУ 16.531.437-80), де температура регулюється у ручному режимі за допомогою автотрансформатора АОМН-40-220-75 УХЛ4 (ТУ 16-517.847-74) та вольтметра В7-38.

Сплави синтезували, нагріваючи до 1060 чи 1300 К, що залежало від складу зразків, з наступним охолодженням до 570 К (470 К для телуридних сплавів) і гомогенізуючий відпал за цієї температури 350 год. Після цього зразки загартовували у 20 %-ий водний розчин NaCl. Зразки, які із сіркою утворюють високу пружність парів, синтезували з проміжними відпалами при 670 К. Для окремих зразків проводили звичайне охолодження до кімнатної температури без загартовування та гомогенізуючого відпалу.

## 2.2. Методи отримання монокристалів

Ріст монокристалів сполук  $Tl_2CdGe(Sn)Se_4$ ,  $Tl_2CdSi(Ge)_3Se_8$  проводили вертикальним методом Бріджмена-Стокбаргера з розплаву. Умови росту кристалів вибирали з урахуванням аналізу побудованих  $T-x$  діаграм (для сполуки  $Tl_2CdSi_3Se_8$  термограми сплаву) та літературних даних [120].

Ріст монокристалів здійснювали на установці, що представлена на рис. 2.1, що містить дві незалежні печі, розділені диском із нержавіючої сталі, що відводить тепло. Отвір у центрі диска має діаметр, як і у керамічних нагрівних елементів печей. Диски з різним діаметром та товщиною дозволяють коригувати температурний профіль печі. За допомогою регуляторів температури ВРТ-3 точність підтримки температури була  $\pm 0,5$  К. Схематичне представлення розподілу температури вздовж печей показане у правій частині рисунка (рис. 2.1).

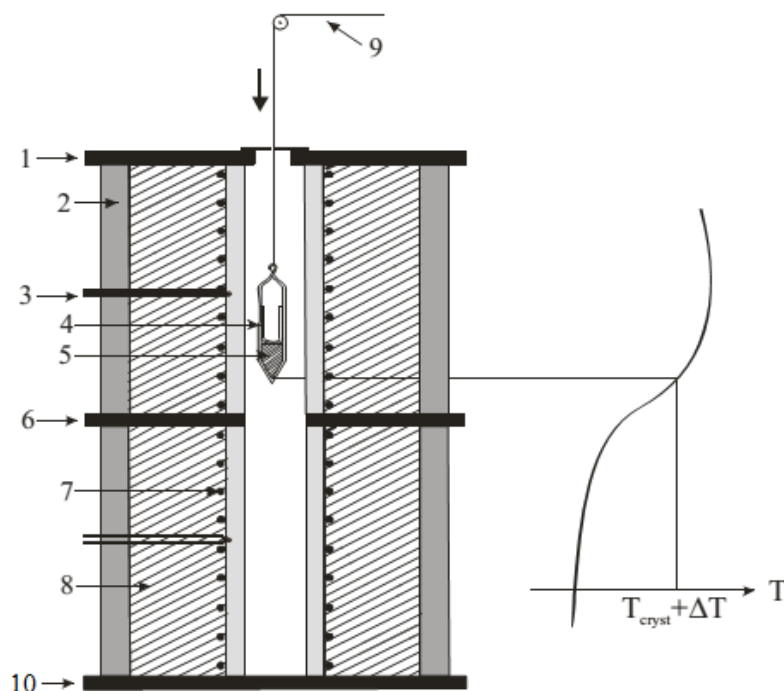


Рис. 2.1. Схема установки для росту:

- 1 – металевий диск-1,
- 2 – асбесто-цементний кожух, 3 – термопара (Pt/Pt-Rh), 4 – кварцовий ростовий контейнер, 5 – розплав,
- 6 – металевий диск-2,
- 7 – ніхромовий нагрівник,
- 8 – термоізолятор, 9 – блок для руху ампули,
- 10 – металевий диск-3

Завдяки незалежному регулюванню температури в різних зонах нагрівників градієнт температури в зоні кристалізації можна змінювати. Швидкість росту монокристалів була 0.5 мм/год. Маса шихти складала 10 г. Завантаження здійснювали у ростові контейнери, які відразу вакуумували і

запаювали. Полікристалічний зразок після попереднього прямого методу синтезу у ростовій ампулі ставили у верхню «гарячу» зону печі на 24 год., де він плавився, перебуваючи на витримці. Максимальна температура гарячої зони була 1050 К для  $Tl_2CdSnSe_4$ , 1150 К для  $Tl_2CdGeSe_4$  та 900 К для  $Tl_2CdGe_3Se_8$ , тоді як температурний градієнт при фронті кристалізації (на границі розділу у тверде тіло-розплав) був 1.5–4 К/мм. Температура холодної зони була 570 К. Швидкість росту монокристалів становила 0.5 мм/год.

## 2.3. Методи фізико-хімічного аналізу

### 2.3.1. Рентгенівські методи дослідження

Для встановлення фазового складу синтезованих зразків проводили рентгенофазовий аналіз. Порошкові рентгенограми досліджували на дифрактометрі DRON 4-13 [121] при  $K\alpha$ -випромінюванні в діапазоні  $10^\circ \leq 2\theta \leq 80^\circ$ , крок сканування  $0.05^\circ$  по 5 с у кожній точці. Набори даних для обчислення структурних розрахунків були записані в діапазоні  $10^\circ \leq 2\theta \leq 100^\circ$ , крок сканування  $0.05^\circ$ , експозиція 20 с.

Зв'язок довжини хвилі падаючих променів  $\lambda$ , міжплощинної віддалі  $d$  з кутом падіння  $\theta$  представлено законом Брега:

$$d \sin\theta = n\lambda,$$

де  $d$  – міжплощинна віддаль кристалічної ґратки;  $\theta$  – кут між падаючим та відбитим від поверхні кристалу рентгенівським променем  $n = 1, 2, 3, \dots$  – порядок відбиття. З даного рівняння можна визначити міжплощинні відстані  $d$  [122].

Кристалічну структуру нових тетрарних халькогенідів та твердих розчинів розраховували за допомогою рентгеноструктурного аналізу (метод порошку), уточнюючи параметри елементарних комірок методом Рітвельда з використанням програмного пакету WinCSD.

При розрахунку структурних параметрів враховували поправки на теплові коливання, що описує формула:

$$\tau = \exp\{-B_{izo} (\sin(\theta / \lambda))^2\},$$

де –  $B_{izo}$  – параметри ізотропного теплового зміщення атомів;  
 $\theta$  – дифракційне відбиття;  $\lambda$  – довжина хвилі.

Достовірність результатів обрахунку кристалічної структури оцінено за величиною фактора розбіжності  $R$  [122, 123].

### 2.3.2. Дослідження структури методом монокристалу

Зі зразка вибрано монокристал, який було наклеєно на капілярі та закріплено на гоніометрі у монокристалльному дифрактометрі Oxford Diffraction X'calibur, що має детектор CCD Atlas (MoK $\alpha$  випромінювання,  $\lambda = 0,071073$  нм) Дослідження проводили за допомогою проф. М. Дашкевича в Інституті низьких температур та структурних дослідів імені В. Тшебятівського ПАН, м. Вроцлав, Польща. Початкові дані оброблені програмою CrysAlis Data Reduction. Врахована поправка абсорбції. Рефлекси коригували по факторах Лоренца та поляризації. Кристалічну структуру визначали за допомогою програми SHELX-2019 [124].

Достовірність визначеної моделі структури оцінювалась за значеннями факторів розбіжності  $R$  :

$$R1 = \frac{\sum \| |F_{спост.}| - |F_{розн.}| \|}{\sum |F_{спост.}|}, \text{ де}$$

$F_{спост.}$  – спостережувані структурні фактори;

$F_{розн.}$  – розраховані структурні фактори та

$$wR2 = \sqrt{\frac{\sum w(F_{спост.}^2 - F_{розн.}^2)^2}{\sum w(F_{спост.}^2)^2}}, \text{ де}$$

$F_{спост.}$  – спостережувані структурні фактори;

$F_{розн.}$  – розраховані структурні фактори та

$w_i$  – ваговий множник.  $w_i = 1/[\sigma^2(F_{спост.}^2) + (w_1 \cdot P)^2 + w_2 \cdot P]$ , де

$\sigma$  – недостовірність (дисперсія),

$w_1, w_2$  – коефіцієнти,

$$P = [\max(F_{\text{сност.}}^2, 0) + 2 \cdot F_{\text{розр.}}^2] / 3.$$

### 2.3.3. Метод мікроструктурного аналізу

Мікроструктурний аналіз (МСА) здійснювали за допомогою мікротвердометра Leica VMHT Auto [125]. На першому етапі аналізу здійснювали підготовку шліфів [126-128]. Досліджувану поверхню шліфували наждачним папером, зменшуючи зернистість. Потім шліфували на предметному склі абразивними порошками М20–М7 у гліцерині та полірували пастою ГОІ на лляному сукні в якості полірувальника. Далі шліф промивали водою та знежирювали спиртом.

### 2.3.4. Диференційний-термічний аналіз

Зразки даних систем досліджували методом диференційно-термічного аналізу [129] за допомогою системи F. Paulik, J. Paulik, L. Erdey [130] або установки "Термодент Т-04" [131] з комп'ютерним регулюванням. За допомогою програмного управління забезпечувалось рівномірне нагрівання печі. Швидкість нагріву становила 10 К/хв, охолодження проводили в інерційному режимі. Установка дозволяє нагрівати зразки до температури 1490 К. Температурний контроль здійснювався за допомогою комбінованої платина/платино-родієвої термопари (Pt/Pt–Rh), два виходи від якої виведені у середину печі: до одного прикріплюється досліджуваний зразок, маса якого становила 0.5–1 г, до іншого еталонний зразок ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ). Досліджувані зразки, еталон та репери завантажували у судинки Степанова та вакуумували до тиску  $1 \cdot 10^{-2}$  Па та запаювали. Як реперні речовини для калібрування результатів аналізу застосовували NaCl, Cu, Cd, Sn, Ag, Sb.

### 2.4. Методи якісного та кількісного аналізу

Дослідження щодо підтвердження складу сполук проводили за допомогою порошкової дифракції рентгенівських променів (XRPD), скануючої електронної мікроскопії (SEM) в поєднанні з енергодисперсною

спектроскопією (EDS) на скануючому електронному мікроскопі Tescan Vega 3 LMU з енергодисперсійним рентгенівським мікроаналізатором Oxford Instruments Aztec ONE з детектором X-Max<sup>N</sup>20 (прискорювальна напруга 25 кВ; К-, L- та М-лінії спектра; збільшення - 1000) при ЦККНО у Львівському національному Університеті імені Івана Франка [132].

## 2.5. Методи дослідження електронної структури

Рентгенівська фотоелектронна спектроскопія (РФС) містить інформацію про хімічний та елементарний матеріали. Зразок піддають рентгенівському опроміненню, що призводить до емісії фотоелектронів. Їх кінетична енергія у момент виділення і визначає елементи електронної структури. Таким чином, велика кількість електроенергії та кількість електронів з цією енергією (позиція та інтенсивність піків на спектрі РФС) дозволяють ідентифікувати хімічний елемент, визначити його хімічний стан та кількість.

Електронну структуру сполук встановлювали з *ab initio* розрахунків як реалізовано в пакеті WIEN2k [133] для  $Tl_2CdGeSe_4$  та  $Tl_2CdSnSe_4$  та підтверджували експериментальними даними з допомогою методу РФС.

Для вимірювань РФС кристалів, їх різали напівдиском діаметром 10 мм і висотою 1,7 мм. Експерименти РФС проводили за допомогою UHV-Analysis-System, компанія SPECS Surface Nano Analysis Company (Берлін, Німеччина). Енергетична шкала спектрометра System XPS була градуйована на основі вимірювань енергій зв'язку еталонних чистих металів міді та золота, як зазначено в [134]. РФС-спектри кристалів були отримані з використанням для збудження рентгенівської трубки Mg K $\alpha$  ( $h\nu = 1253,6$  eV) і встановлення постійної енергії проходження 35 eV. Оскільки РФС визнано дуже чутливою технікою ефекту зарядної поверхні [135], ефекти заряджання в цій роботі були компенсовані щодо випадкового вуглецю (його лінія 1s була встановлена як 284,6 eV, як запропоновано для такого роду споріднених четвертинних селенідів. Експериментальні умови обробки поверхні кристалів іонами Ag<sup>+</sup> такі ж, як і в аналогічних РФС-експериментах споріднених четвертинних селенідів:

3 kV, тривалість  $\sim 5$  хв, густина струму  $\sim 18$  мкА·см<sup>-2</sup>, весь Ag<sup>+</sup> іонний потік  $\sim 5,35 \cdot 10^{16}$  іонів см<sup>-2</sup> [136, 137].

## 2.6. Методи фізичних досліджень

Одним із найбільш поширених та ефективних способів оцінки оптичної ширини забороненої зони є метод Таука [138]. У цьому випадку в області основного краю поглинання при  $\alpha \geq 10^3$  см<sup>-1</sup> справедливий вираз з [139, 140]. Важливою характеристикою напівпровідників, що визначає основну мету їх практичного застосування, є зміна ширини забороненої зони при зміні температури. Підвищення температури ґратки спотворює енергетичний спектр як фононів, так і електронів [139]. Для оцінки  $E_g$  напівпровідників також використовуються інші методи, наприклад, іноді визначається приблизне значення  $E_g$  при  $\alpha < 10^3$  см<sup>-1</sup> при якомусь фіксованому рівні поглинання [141, 142].

Зміна енергії забороненої зони з температурою пов'язана зі змінами частоти фононів, які стимулюють різні ефекти, такі як теплове розширення ґратки, збільшення електрон-фононного зв'язку і, отже, взаємне відштовхування внутрішньозонних станів електронів. Детальне чисельне моделювання температурної залежності енергії забороненої зони з урахуванням теплового розширення енергетичних станів дозволених зон напівпровідників виконано в [143].

Для оцінення оптичних значень ширини забороненої зони проводилися дослідження спектрального розподілу коефіцієнту поглинання у області краю смуги власного поглинання. Для вимірювань використовувалися плоскі пластинки із паралельними гранями оптичної якості, які виготовлялися із ПІ-вмісних сполук та мали товщину 0,06-0,1 мм. Для оптичного збудження користувалися галогенною лампою з відповідним фільтром. неполяризоване світло направлялося на кристали паралельно до осі  $c$ , тобто перпендикулярно пластинкам. Дослідження залежності коефіцієнта адсорбції проводилося у



кріостаті з можливістю стабілізування температури в інтервалі 77–300 К. Температуру задавали терморегулятором Utreco K 41–3 з точністю  $\pm 0,1$  К.

У ролі спектрального приладу використовувався дифракційний монохроматор МДР – 206 із кремнієвим фотоприймачем для діапазону 360–1100 нм (спектральний дозвіл 0,2 нм). Спектральний розподіл фотопровідності досліджували на зразках у формі паралелепіпедів розміром  $5 \times 3 \times 0,3$  мм<sup>3</sup>. Електричні сигнали реєструвалися електрометром Keithley 6514 з точністю в режимі резист. вимірювання 1,5% шкали, рівень шуму  $< 1$  фА. Як омічні контакти використовували галій-індієву евтектику, нанесену втиранням на подані кристали. Після проведеного експерименту спостерігали характерні експоненційні залежності, описані Урбахом в [144], з яких визначали значення енергії власного поглинання в області смуги краю поглинання досліджуваних халькогенідів.

## РОЗДІЛ 3. ФАЗОВІ РІВНОВАГИ В СИСТЕМАХ $Tl_2Se-CdSe-(Si,Ge, Sn)Se_2$

### 3.1. Система $Tl_2Se-CdSe-SiSe_2$

Обмежуючі системи розглянуті в розділі 1:  $Tl_2Se-CdSe$  в підрозділі 1.2.1, система  $Tl_2Se-SiSe_2$  – в підрозділі 1.2.2, система  $SiSe_2-CdSe$  – в підрозділі 1.2.3.

#### 3.1.1. Переріз $Tl_2Se-CdSe$

Через неоднозначність результатів [58, 59] щодо рівноваг між  $Tl_2Se$  і  $CdSe$  проведено дослідження фізико-хімічної взаємодії по перерізу  $Tl_2Se-CdSe$ . Синтезовано сплави в концентраційному інтервалі 10–95 мол. %  $CdSe$ . Результати РФА представлено на рис. 3.1.

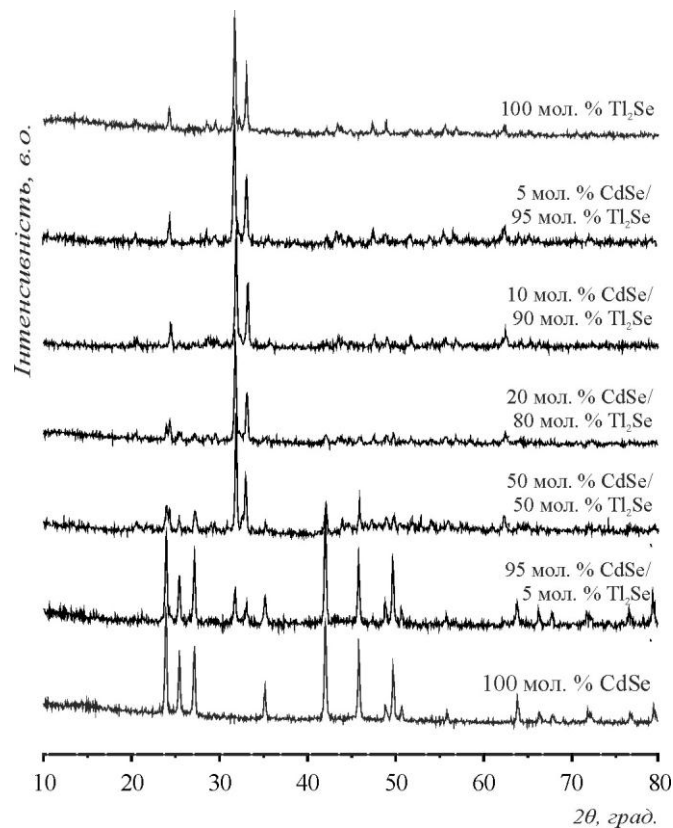


Рис. 3.1. Дифрактограми зразків системи  $Tl_2Se-CdSe$  при 570 К [145]

Протяжності граничних  $\alpha$ -твердих розчинів на основі сполуки  $Tl_2Se$  (*ПГ Р4/нсс*) та  $\beta$  – на основі сполуки  $CdSe$  (*ПГ Р63мс*), що були досліджені при температурі гомогенізуючого відпалу (570 К), становлять у межах до 7 та

3 мол. % відповідно. За результатами РФА сплав, що відповідає складу 5 мол. % CdSe є однофазним, а складу 95 мол. % CdSe – двофазний, хоча спостерігається невелике зміщення дифракційних відбить у двох випадках. Підтверджено утворення бінарних (Tl<sub>2</sub>Se, CdSe) сполук та проведено їх ідентифікацію при 570 К у ПГ P4/ncc та P6<sub>3</sub>mc відповідно, що узгоджуються з літературними даними [7, 15]. Утворення сполуки складу Tl<sub>16</sub>Cd<sub>3</sub>Se<sub>11</sub> [59] не підтвердилось.

Побудовано діаграму стану системи Tl<sub>2</sub>Se–CdSe (рис. 3.2), яка відноситься до V типу діаграм стану за класифікацією Розебома.

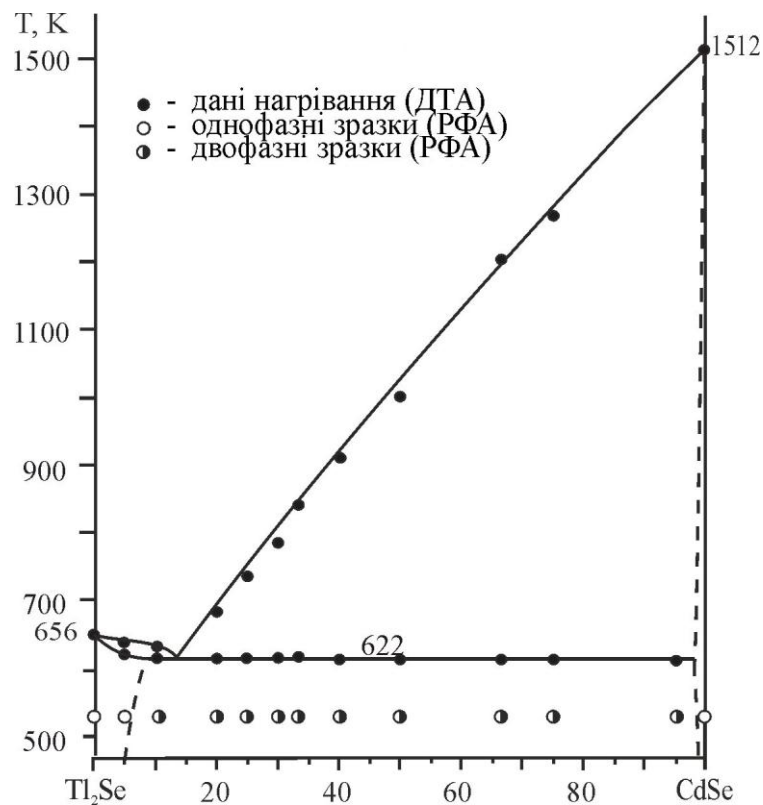


Рис. 3.2. Переріз Tl<sub>2</sub>Se–CdSe [145]

Бінарний евтектичний нонваріантний процес  $L_e \leftrightarrow \alpha + \beta$  проходить при 622 К; склад евтектичної точки становить 13 мол. % CdSe.

### 3.1.2. Переріз Tl<sub>2</sub>Se–SiSe<sub>2</sub>

Політермічний переріз Tl<sub>2</sub>Se–SiSe<sub>2</sub> побудовано в роботі [60] до 52,5 мол. % SiSe<sub>2</sub>, де наведено дані про утворення двох сполук складів

$Tl_4SiSe_4$  та  $Tl_2SiSe_3$ . Нами досліджено фазові рівноваги в цій системі в інтервалі 55-100 мол. %  $SiSe_2$  та встановлено утворення тернарної сполуки складу  $Tl_2Si_2Se_5$  за перитектичною реакцією  $L_p + SiSe_2 \leftrightarrow Tl_2Si_2Se_5$  при 825 К (рис. 3.3). Склад перитектичної точки становить 63 мол. %  $SiSe_2$ . Лінії первинної кристалізації сполук  $Tl_2SiSe_3$  та  $Tl_2Si_2Se_5$  перетинаються в евтектичній точці складу 57 мол.%  $SiSe_2$ .

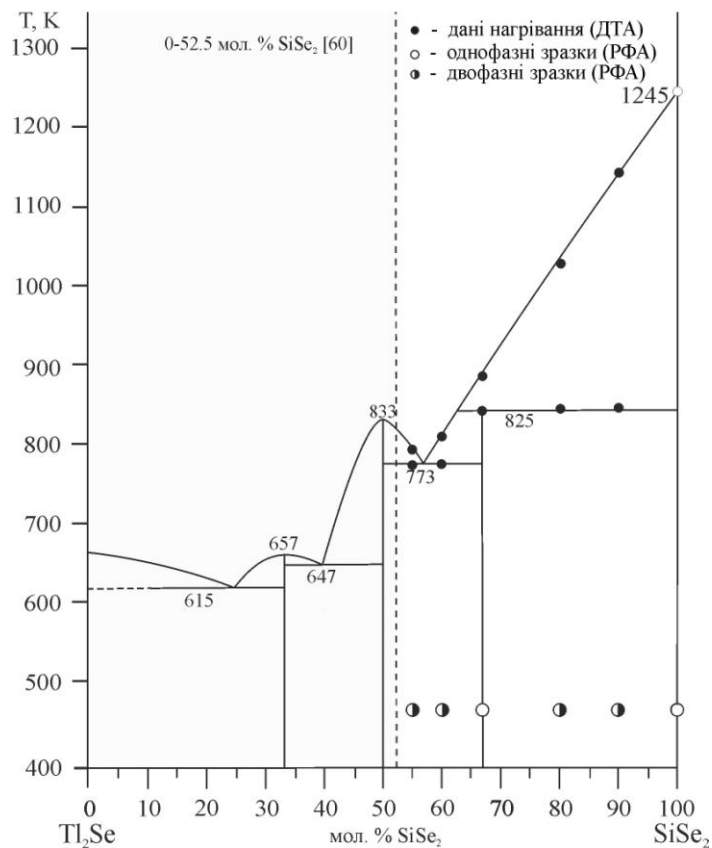


Рис. 3.3. Переріз  $Tl_2Se-SiSe_2$   
(0-52.5 мол. %  $SiSe_2$  [60], 55-100 мол. %  $SiSe_2$  – дана робота)

### 3.1.3. Переріз $Tl_4SiSe_4-CdSe$

Побудовано діаграму стану системи  $Tl_4SiSe_4-CdSe$  (рис. 3.4), котра є квазібінарною евтектичного типу ( $L_e \leftrightarrow \delta + \beta$ ;  $\delta$ ,  $\beta$ -тверді розчини на основі  $Tl_4SiSe_4$  та  $CdSe$ ) з координатами евтектичної точки 7 мол. %  $CdSe$ , 626 К [146]. Розчинність на основі вихідних компонентів системи є незначна (до 3 мол. %).

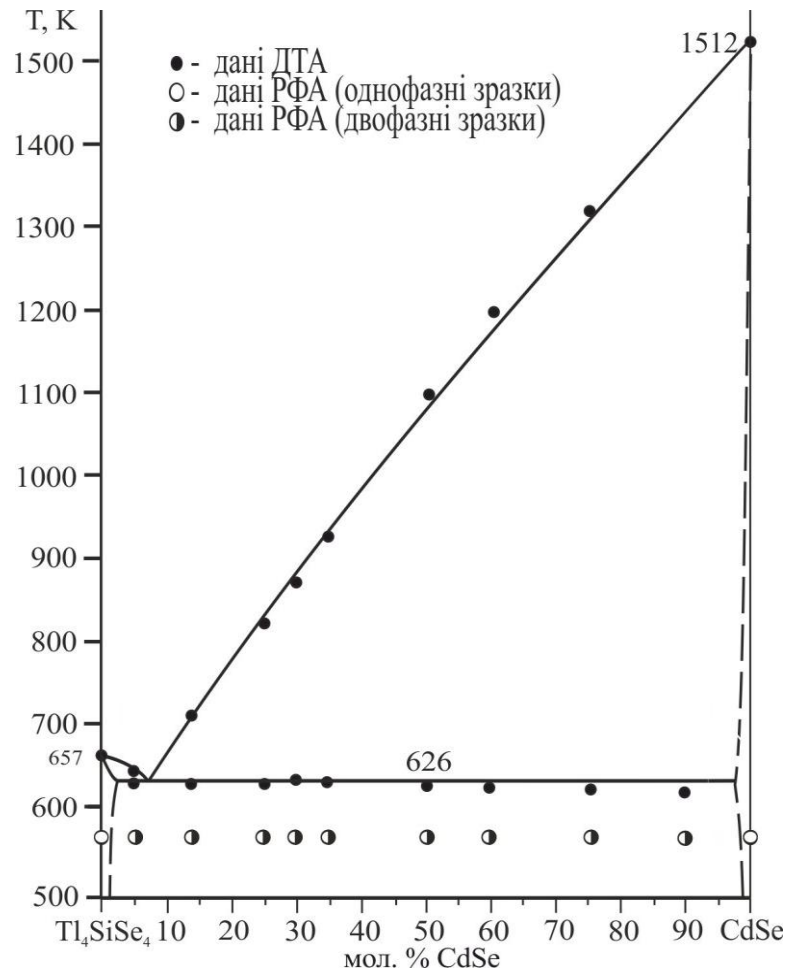


Рис. 3.4. Переріз  $Tl_4SiSe_4$ – $CdSe$  [146]

### 3.1.4. Переріз $Tl_2SiSe_3$ – $CdSe$

Досліджено діаграму стану системи  $Tl_2SiSe_3$ – $CdSe$ . Встановлено утворення нової тетравної сполуки  $Tl_2CdSiSe_4$  при молярному співвідношенні сполук  $\epsilon$ - $Tl_2SiSe_3$  та  $\beta$ - $CdSe$  1:1. Результати РФА наведено на рис. 3.5. Не вдалося отримати чистий зразок тетравної сполуки,  $Tl_2CdSiSe_4$ , яка утворюється інконгруентно за реакцією  $L_p + \beta-CdSe \leftrightarrow \sigma-Tl_2CdSiSe_4$  при температурі 728 К (рис. 3.6). Склад перитектичної точки визначений екстраполяцією трьох ліній до точки їх перетину та становить 11 мол. %  $CdSe$ . Розчинність на основі вихідних компонентів є незначною. Склад евтектичної точки становить 7 мол. %  $CdSe$  при 696 К ( $L_e \leftrightarrow \beta-CdSe + \sigma-Tl_2CdSiSe_4$ ).

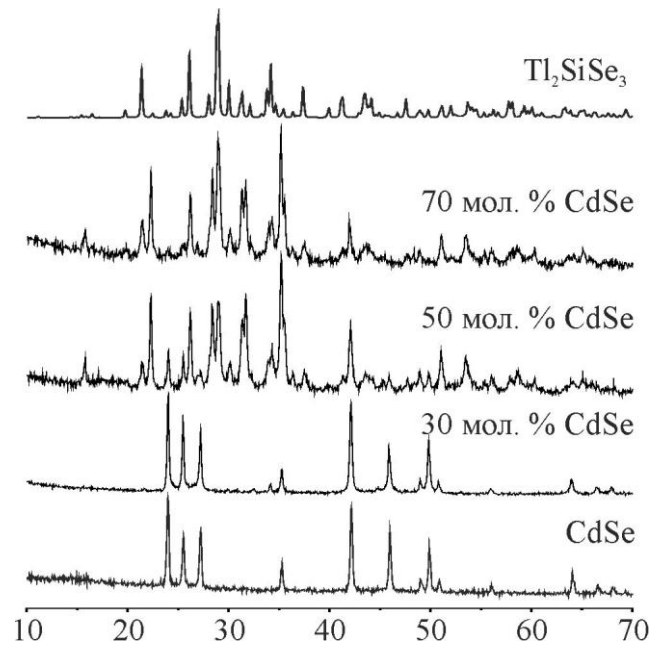


Рис. 3.5. Дифрактограми зразків системи  $Tl_2SiSe_3$

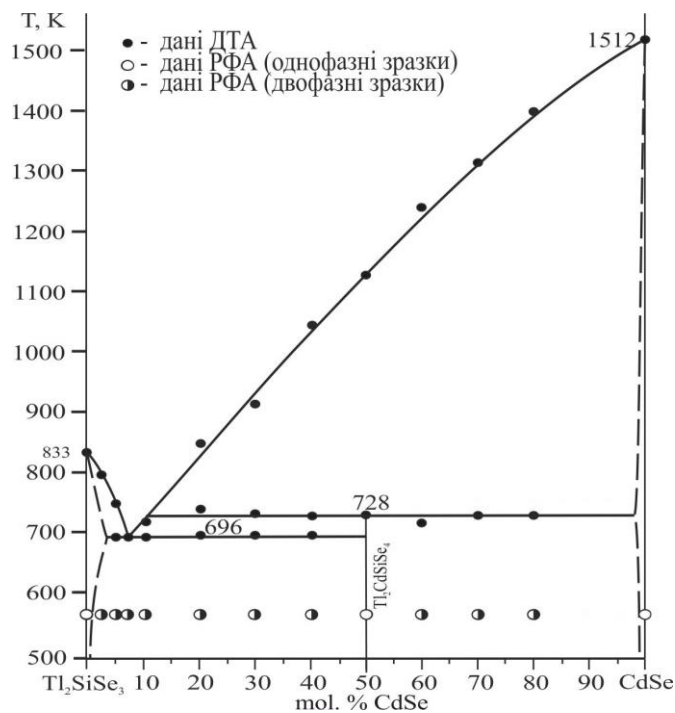


Рис. 3.6. Діаграма стану системи  $Tl_2SiSe_3$ - $CdSe$

### 3.1.5. Переріз $Tl_2SiSe_3$ - $Tl_2CdSi_3Se_8$

Політермічний переріз  $Tl_2SiSe_3$ - $Tl_2CdSi_3Se_8$  (рис. 3.7) є квазібінарний евтектичного типу. Координати евтектичної точки становлять 25 мол. %, 698 К, які встановлено екстраполяцією двох ліній ліквідусу, які відповідають

первинній кристалізації твердих розчинів на основі  $\varepsilon\text{-Tl}_2\text{SiSe}_3$  та  $\theta\text{-Tl}_2\text{CdSi}_3\text{Se}_8$  ( $L_e \leftrightarrow \varepsilon\text{-Tl}_2\text{SiSe}_3 + \theta\text{-Tl}_2\text{CdSi}_3\text{Se}_8$ ).

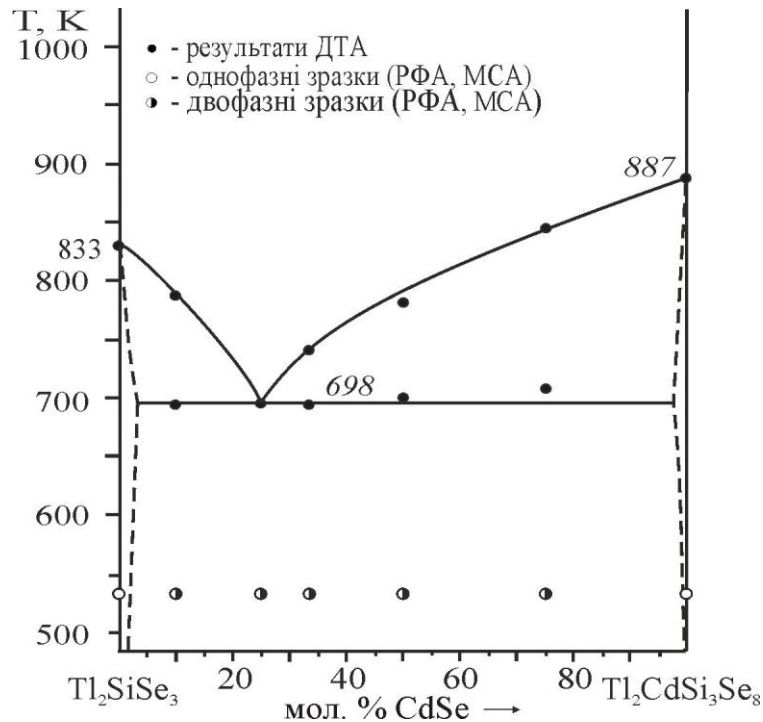


Рис. 3.7. Переріз  $\text{Tl}_2\text{SiSe}_3\text{-Tl}_2\text{CdSi}_3\text{Se}_8$

Проведений ДТА аналіз для зразка складу  $\text{Tl}_2\text{CdSi}_3\text{Se}_8$  (рис.3.8) вказує, що для даної сполуки характерний конгруентний тип плавлення при 887 К. Зразок сполуки  $\text{Tl}_2\text{CdSi}_3\text{Se}_8$  є прозорим однофазним сплавом жовтого кольору. Результати МСА наведені на рис 3.9.

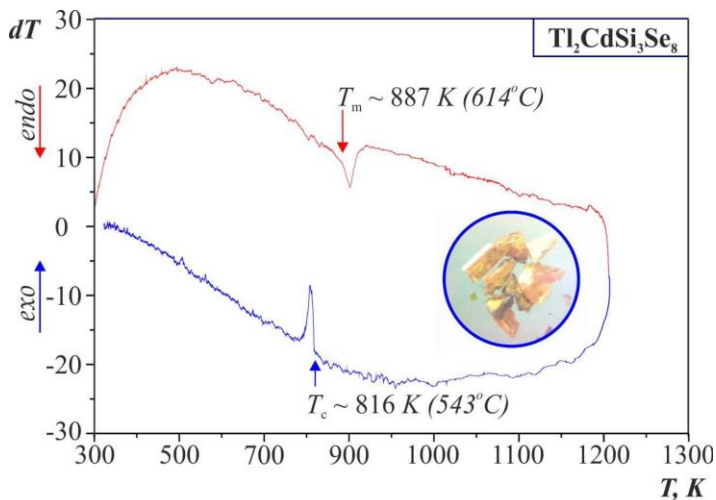


Рис. 3.8. ДТА крива для сполуки  $\text{Tl}_2\text{CdSi}_3\text{Se}_8$

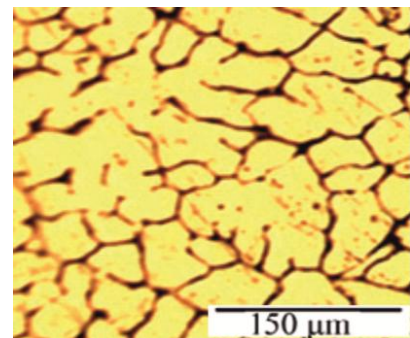


Рис. 3.9. Мікроструктура зразка  $\text{Tl}_2\text{CdSi}_3\text{Se}_8$

Для зразка сполуки  $\text{Tl}_2\text{CdSi}_3\text{Se}_8$  представлено зменшене у  $3 \cdot 10^3$  разів фото сколу кристалу (Рис. 3.10 *a*), що використовували для проведення кількісного аналізу. Результати поелементного мапування показано на рис. 3.10 *b*, елементний склад – на рис. 3.10 *c*. Усереднений результат дослідження поверхні сполуки  $\text{Tl}_2\text{CdSi}_3\text{Se}_8$  виражається складом  $\text{Tl}_2\text{Cd}_{1.2}\text{Si}_{3.17}\text{Se}_{8.4}$ , що є близьким до вихідного.

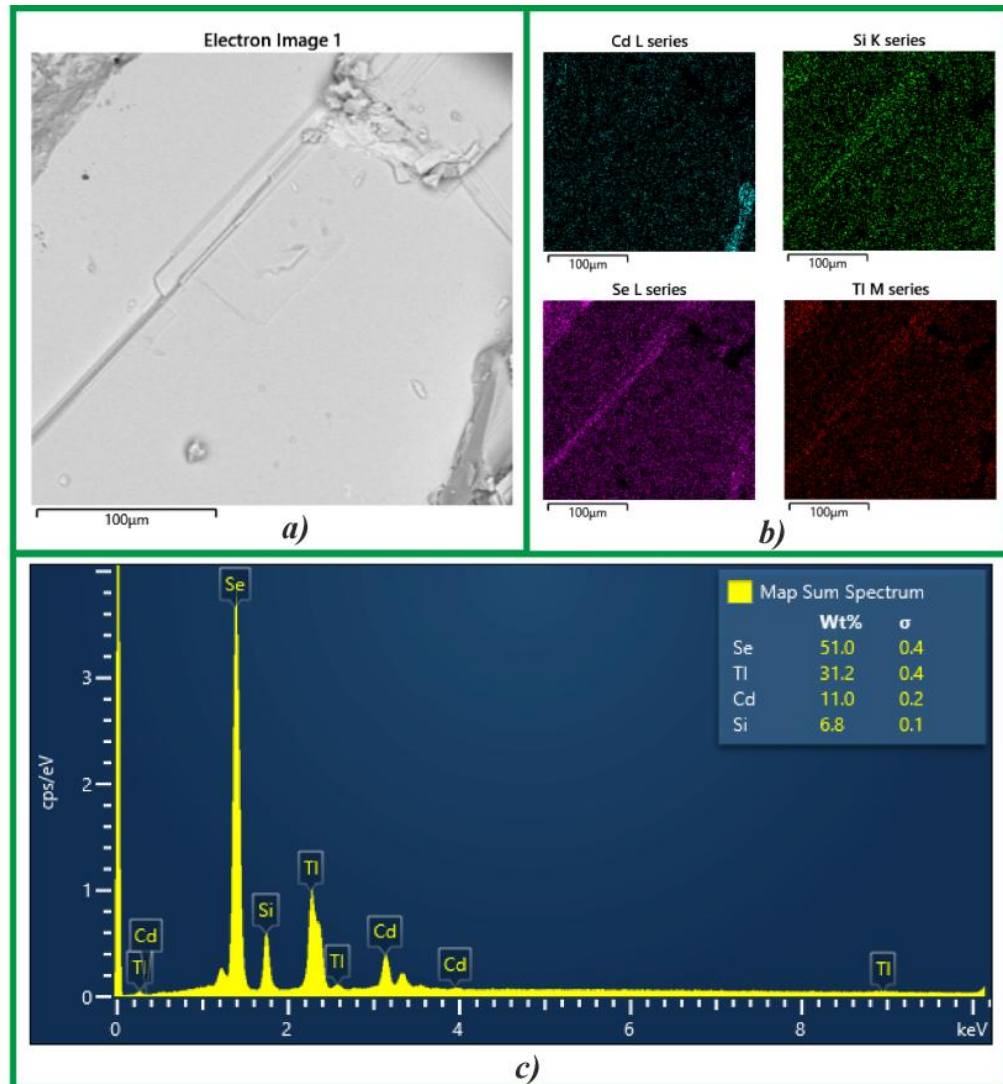


Рис. 3.10. Результати СЕМ/ЕДС для сполуки  $\text{Tl}_2\text{CdSi}_3\text{Se}_8$  (ваг. %). Мікрофото для кількісного аналізу (*a*), результати мапування (*b*), елементний склад (*c*)

### 3.1.6. Переріз $\text{Tl}_2\text{CdSi}_3\text{Se}_8$ – $\text{CdSe}$

Політермічний переріз  $\text{Tl}_2\text{CdSi}_3\text{Se}_8$ – $\text{CdSe}$  (рис. 3.11) є також квазібінарним евтектичного типу та характеризується проходженням при



858 К відповідного нонваріантного процесу ( $L_e \leftrightarrow \theta\text{-Tl}_2\text{CdSi}_3\text{Se}_8 + \beta\text{-CdSe}$ ). У підсолідусній області у рівновазі перебувають двофазні  $\theta$ - та  $\beta$ -тверді розчини на основі  $\text{Tl}_2\text{CdSi}_3\text{Se}_8$  та  $\text{CdSe}$ .

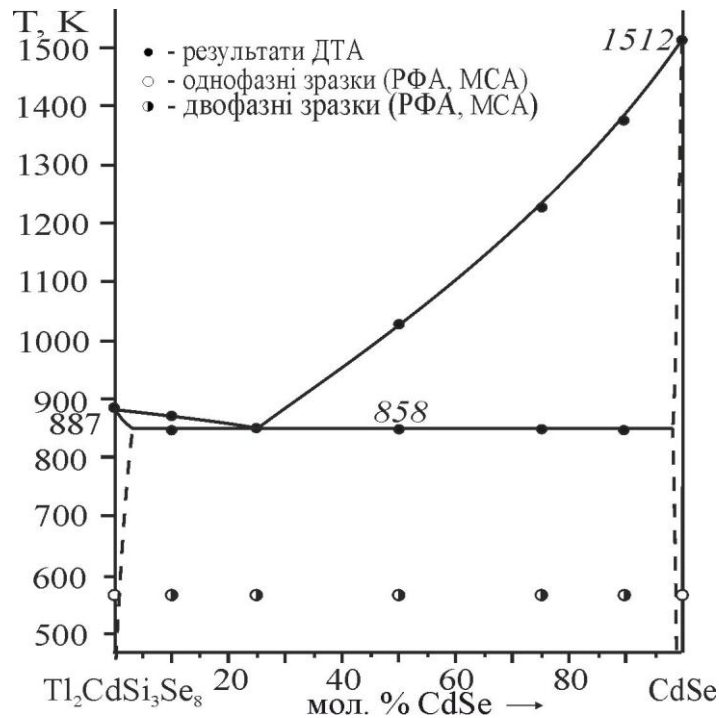


Рис. 3.11. Переріз  $\text{Tl}_2\text{CdSi}_3\text{Se}_8$ - $\text{CdSe}$

### 3.1.7. Ізотермічний переріз системи $\text{Tl}_2\text{Se}$ - $\text{CdSe}$ - $\text{SiSe}_2$ при 570 К

Ізотермічний переріз системи  $\text{Tl}_2\text{Se}$ - $\text{CdSe}$ - $\text{SiSe}_2$  при 570 К [147] представлено на рис. 3.12. Підтверджено утворення при 570 К бінарних та потрійних сполук, що кристалізуються у ПГ  $P4/ncc$  [15] ( $\text{Tl}_2\text{Se}$ ),  $F-43m$  [7] ( $\text{CdSe}$ ),  $P2_1/c$  [50] ( $\text{SiSe}_2$ ),  $Cc$  [62] ( $\text{Tl}_4\text{SiSe}_4$ ),  $P-1$  [61] ( $\text{Tl}_2\text{SiSe}_3$ ) та  $Cc$  [96] ( $\text{Cd}_4\text{SiSe}_6$ ) та встановлено утворення трьох нових сполук: тернарної  $\text{Tl}_2\text{Si}_2\text{Se}_5$  та двох тетрарних  $\text{Tl}_2\text{CdSiSe}_4$ ,  $\text{Tl}_2\text{CdSi}_3\text{Se}_8$ .

Тетрарна сполука  $\text{Tl}_2\text{CdSiSe}_4$  утворюється на перерізі  $\text{Tl}_2\text{SiSe}_3$ - $\text{CdSe}$ , інша  $\text{Tl}_2\text{CdSi}_3\text{Se}_8$  – на перерізі  $\text{Tl}_2\text{CdSiSe}_4$ - $\text{SiSe}_2$ .

Ізотермічний переріз даної системи при температурі відпалу 570 К характеризується наявністю дев'яти однофазних полів. Вони відповідають  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ,  $\delta$ ,  $\epsilon$ ,  $\eta$ ,  $\zeta$ ,  $\sigma$ ,  $\theta$ -твердим розчинам на основі  $\text{Tl}_2\text{Se}$ ,  $\text{CdSe}$ ,  $\text{SiSe}_2$ ,  $\text{Tl}_4\text{SiSe}_4$ ,  $\text{Tl}_2\text{SiSe}_3$ ,  $\text{Tl}_2\text{Si}_2\text{Se}_5$ ,  $\text{Cd}_4\text{SiSe}_6$ ,  $\text{Tl}_2\text{CdSiSe}_4$  та  $\text{Tl}_2\text{CdSi}_3\text{Se}_8$ .

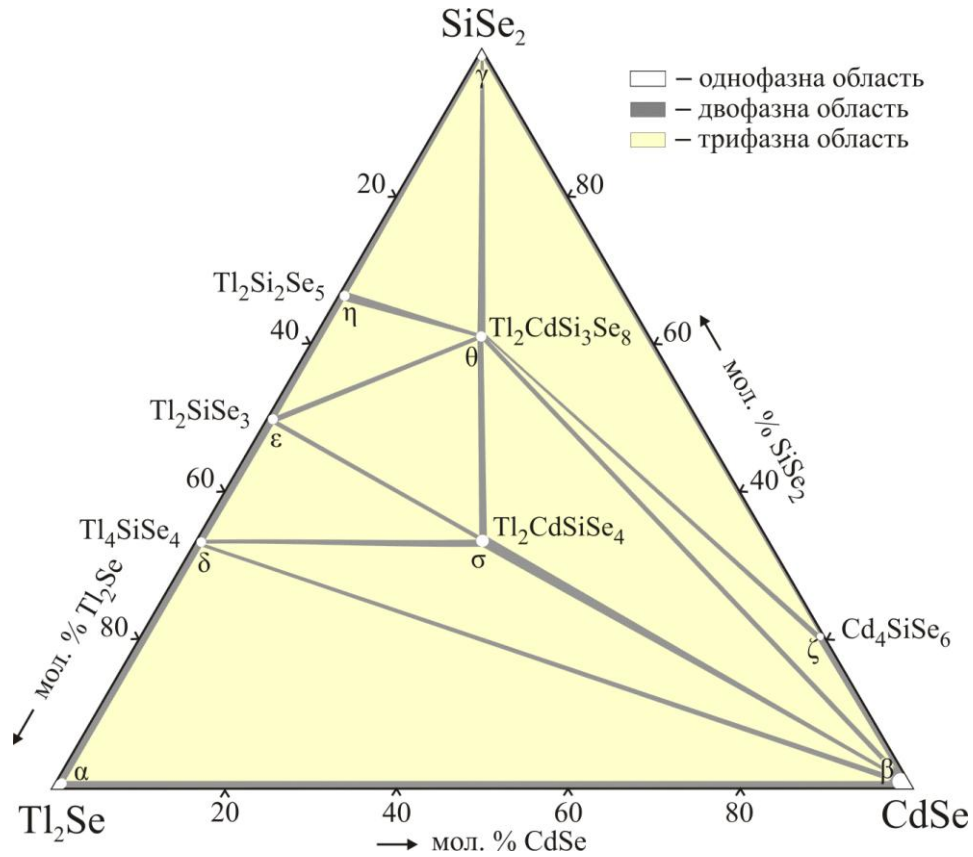


Рис. 3.12. Ізотермічний переріз системи  $Tl_2Se-CdSe-SiSe_2$  при 570 К [147]

Однофазні поля розділені сімнадцятьма двофазними ( $\alpha-Tl_2Se-\beta-CdSe$ ,  $\alpha-Tl_2Se-\epsilon-Tl_4SiSe_4$ ,  $\delta-Tl_4SiSe_4-\epsilon-Tl_2SiSe_3$ ,  $\epsilon-Tl_2SiSe_3-\eta-Tl_2Si_2Se_5$ ,  $\eta-Tl_2Si_2Se_5-\gamma-SiSe_2$ ,  $\gamma-SiSe_2-\zeta-Cd_4SiSe_6$ ,  $\zeta-Cd_4SiSe_6-\beta-CdSe$ ,  $\delta-Tl_4SiSe_4-\beta-CdSe$ ,  $\delta-Tl_4SiSe_4-Tl_2CdSiSe_4$ ,  $\epsilon-Tl_2SiSe_3-\sigma-Tl_2CdSiSe_4$ ,  $\sigma-Tl_2CdSiSe_4-\beta-CdSe$ ,  $\epsilon-Tl_2SiSe_3-\theta-Tl_2CdSi_3Se_8$ ,  $\eta-Tl_2Si_2Se_5-\theta-Tl_2CdSi_3Se_8$ ,  $\gamma-SiSe_2-\theta-Tl_2CdSi_3Se_8$ ,  $\theta-Tl_2CdSi_3Se_8-\sigma-Tl_2CdSiSe_4$ ,  $\theta-Tl_2CdSi_3Se_8-\zeta-Cd_4SiSe_6$ ,  $\theta-Tl_2CdSi_3Se_8-\beta-CdSe$ ) та дев'яти трифазних ( $\alpha-Tl_2Se-\beta-CdSe-\delta-Tl_4SiSe_4$ ,  $\delta-Tl_4SiSe_4-\beta-CdSe-\sigma-Tl_2CdSiSe_4$ ,  $\delta-Tl_4SiSe_4-\sigma-Tl_2CdSiSe_4-\epsilon-Tl_2SiSe_3$ ,  $\epsilon-Tl_2SiSe_3-\sigma-Tl_2CdSiSe_4-\theta-Tl_2CdSi_3Se_8$ ,  $\epsilon-Tl_2SiSe_3-\theta-Tl_2CdSi_3Se_8-\eta-Tl_2Si_2Se_5$ ,  $\eta-Tl_2Si_2Se_5-\theta-Tl_2CdSi_3Se_8-\gamma-SiSe_2$ ,  $\gamma-SiSe_2-\theta-Tl_2CdSi_3Se_8-\zeta-Cd_4SiSe_6$ ,  $\zeta-Cd_4SiSe_6-\theta-Tl_2CdSi_3Se_8-\beta-CdSe$ ,  $\beta-CdSe-\theta-Tl_2CdSi_3Se_8-\sigma-Tl_2CdSiSe_4$ ) полів. Розчинність на основі  $CdSe$  становить до 5 мол. %, а на основі інших сполук – менше 3 мол. %.

### 3.2. Система $Tl_2Se-CdSe-GeSe_2$

Обмежуючі системи квазіпотрійної системи  $Tl_2Se-CdSe-GeSe_2$  є квазібінарними, вихідні компоненти яких утворюються конгруентно.

Система  $Tl_2Se-CdSe$  розглянута в розділі 3 (підрозділ 3.1.1), система  $Tl_2Se-GeSe_2$  – в розділі 1 (підрозділ 1.2.2), система  $CdSe-GeSe_2$  – в розділі 1 (підрозділ 1.2.3).

#### 3.2.1. Переріз $Tl_4GeSe_4-CdSe$

Побудовано діаграму стану системи  $Tl_4GeSe_4-CdSe$  [146], яка є евтектичного типу з обмежуючою розчинністю ( $L \leftrightarrow \delta-Tl_4GeSe_4 + \beta-CdSe$ ). Результати РФА наведено на рис. 3.13, а діаграму стану зображено на рис. 3.14.

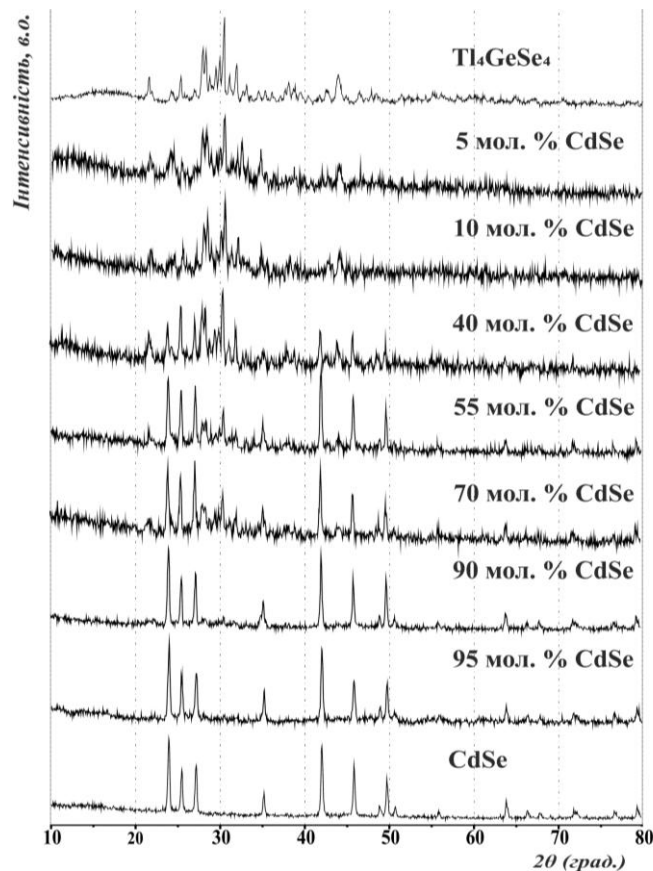


Рис. 3.13. Дифрактограми зразків перерізу  $Tl_4GeSe_4-CdSe$

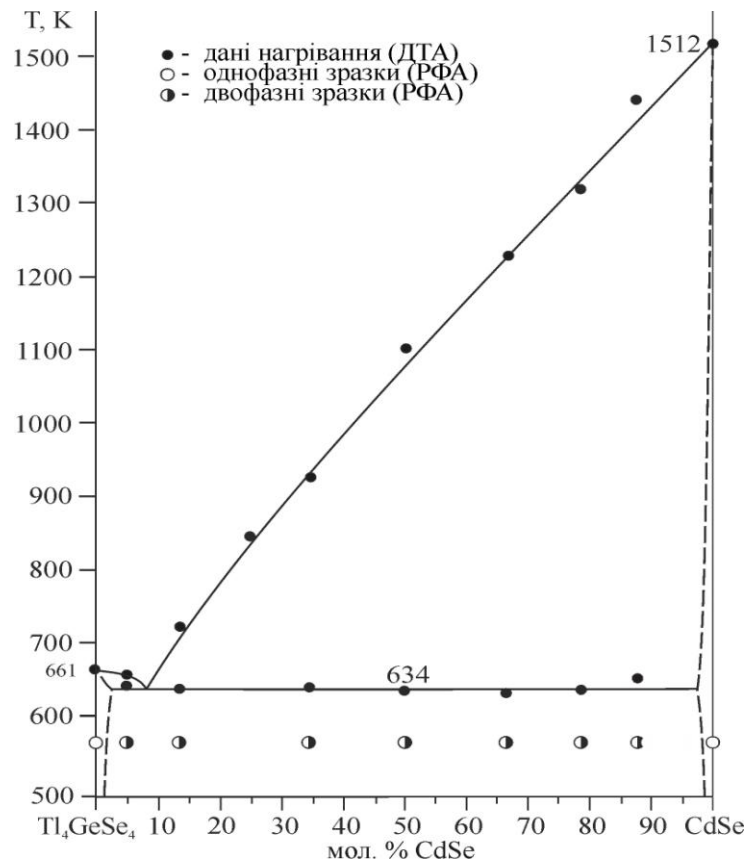


Рис. 3.14. Переріз  $Tl_4GeSe_4$ – $CdSe$  [146]

Ліквідус перерізу представлено двома кривими первинної кристалізації  $\delta$ - та  $\beta$ -твердих розчинів на основі  $Tl_4GeSe_4$  та  $CdSe$ . Склад евтектичної точки становить 8 мол. %  $CdSe$ , 634 К. Розчинність на основі вихідних компонентів системи є незначна (до 3 мол. %).

### 3.2.2. Переріз $Tl_2GeSe_3$ – $CdSe$

Переріз  $Tl_2GeSe_3$ – $CdSe$  є квазібінарною системою. Результати РФА сплавів відпалених при 570 К представлені на рис. 3.15. В системі при складі 50 мол. %  $CdSe$  утворюється нова тетрарна сполука  $Tl_2CdGeSe_4$ . На основі сполук перерізу розчинність незначна.

Тетрарна сполука утворюється інконгруентно за перитектичною реакцією  $L_p + \beta\text{-}CdSe \leftrightarrow \sigma\text{-}Tl_2CdGeSe_4$  при еквімолярному співвідношенні компонентів  $CdSe$  та  $Tl_2GeSe_3$  (рис. 3.16).

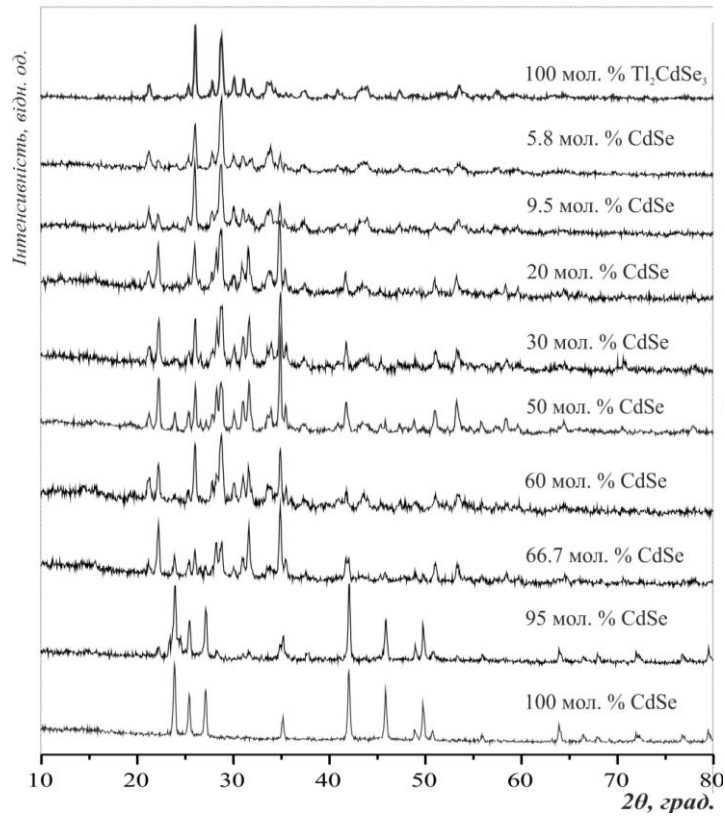


Рис. 3.15. Дифрактограми зразків системи  $Tl_2GeSe_3 - CdSe$

Ліквідус представлено трьома кривими первинної кристалізації, що відповідають  $\epsilon$ -,  $\beta$ - та  $\sigma'$ -твердим розчинам на основі  $Tl_2GeSe_3$ , CdSe та ВТМ тетравної сполуки  $Tl_2CdGeSe_4$  відповідно. Склад перитектичної точки визначено екстраполяцією трьох ліній до точки їх перетину і становить 21 мол. % CdSe при 809 К. Лінії ліквідусу, що відповідають за первинну кристалізацію тетравної сполуки і  $\epsilon$ -твердого розчину на основі  $Tl_2GeSe_3$  перетинаються в евтектичній точці на складі 14 мол. % CdSe (склад встановлено побудовою трикутника Тамана). Евтектичний процес проходить при 702 К і відповідає перетворенню  $L_e \leftrightarrow \epsilon - Tl_2GeSe_3 + \sigma - Tl_2CdGeSe_4$ . В системі присутня ще одна нонваріантна рівновага при 683 К, що відповідає поліморфному фазовому перетворенню НТ $\leftrightarrow$ ВТ модифікацій тетравної сполуки  $Tl_2CdGeSe_4$ . Результати ДТА підтверджують, що розчинність на основі вихідних компонентів є незначною, те як термічні ефекти, що відповідають перитектичному та евтектичному процесам проявляються на крайніх складах.

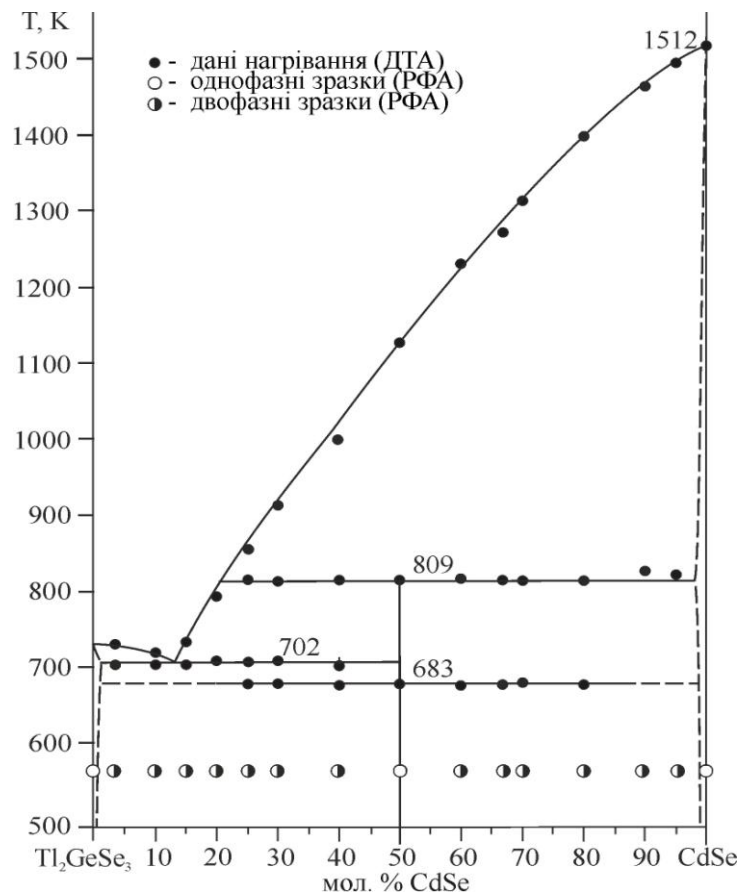


Рис. 3.16. Діаграма стану системи  $\text{Tl}_2\text{GeSe}_3 - \text{CdSe}$

### 3.2.3. Переріз ' $\text{Tl}_2\text{CdSe}_2$ '– $\text{GeSe}_2$

Переріз ' $\text{Tl}_2\text{CdSe}_2$ '– $\text{GeSe}_2$  (рис. 3.17) є квазібінарним лише в межах 75–100 мол. %  $\text{GeSe}_2$ . Ліквідус перерізу складається з трьох кривих, що відповідають первинній кристалізації твердих розчинів на основі  $\text{CdSe}$  ( $\beta$ ), ВТМ  $\text{Tl}_2\text{CdGeSe}_4$  ( $\sigma'$ ),  $\text{Tl}_2\text{CdGe}_3\text{Se}_8$  ( $\theta$ ) та  $\text{GeSe}_2$  ( $\gamma$ ).

Лінії ліквідусу, що відповідають первинній кристалізації сполук  $\text{CdSe}$  ( $\beta$ ) та  $\text{Tl}_2\text{CdGe}_3\text{Se}_8$  ( $\theta$ ), перетинаються в перехідній точці складу 64 мол. %  $\text{GeSe}_2$  при 809 К, а для сполук  $\text{Tl}_2\text{CdGe}_3\text{Se}_8$  ( $\theta$ ) та  $\text{GeSe}_2$  ( $\gamma$ ) – в евтектичній точці складу 79 мол. %  $\text{GeSe}_2$ , 828 К. На перерізі знаходиться декілька областей вторинної кристалізації:  $L+\alpha\text{-Tl}_2\text{Se}+\beta\text{-CdSe}$ ,  $L+\beta\text{-CdSe}+\delta\text{-Tl}_4\text{GeSe}_4$ ,  $L+\sigma'\text{-Tl}_2\text{CdGeSe}_4$ ,  $L+\sigma\text{-Tl}_2\text{CdGeSe}_4$ ,  $L+\beta\text{-CdSe}+\theta\text{-Tl}_2\text{CdGe}_3\text{Se}_8$ .

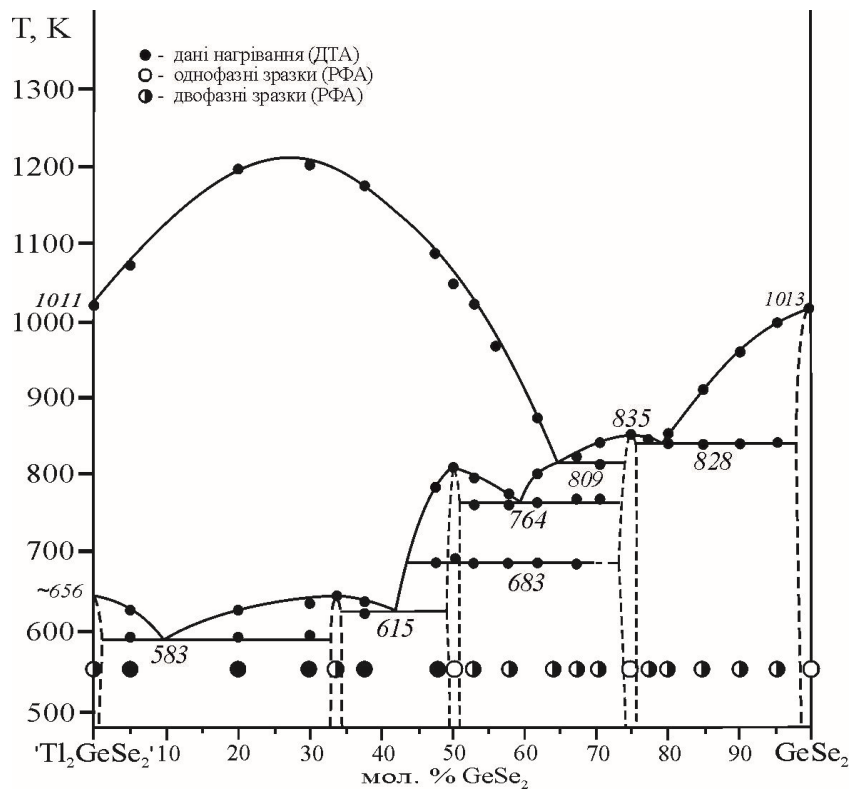


Рис. 3.17. Переріз " $Tl_2CdSe_2$ "– $GeSe_2$

Нижче солідусу до 50 мол. %  $GeSe_2$  переріз перетинає два трифазні поля і двофазну рівновагу ( $\beta$ - $CdSe$ + $\delta$ - $Tl_4GeSe_4$ ), горизонталі при температурах 583, 615 К, відповідають двом потрійним нонваріантним процесам: евтектичному  $E_1$  ( $L \leftrightarrow \alpha$ - $Tl_2Se$ + $\beta$ - $CdSe$ + $\delta$ - $Tl_4GeSe_4$ ) та перитектичному  $U_1$  ( $L$ + $\beta$ - $CdSe$  $\leftrightarrow$  $\delta$ - $Tl_4GeSe_4$ + $\sigma$ - $Tl_2CdGeSe_4$ ). В межах 50-100 мол. %  $GeSe_2$  для перерізу характерні двофазні рівноваги. В частині 50-75 мол. %  $GeSe_2$  переріз є з'єднуючою прямою потрійного перитектичного процесу  $U_2$  ( $L$ + $\beta$ - $CdSe$  $\leftrightarrow$  $\sigma'$ - $Tl_2CdGeSe_4$ + $\theta$ - $Tl_2CdGe_3Se_8$ ) при 764 К. Розчинність на основі сполук менша 3 мол. %.

Ще одна нова сполука  $Tl_2CdGe_3Se_8$  утворюється у квазіпотрійній системі  $Tl_2Se$ – $CdSe$ – $GeSe_2$  при співвідношенні бінарних сполук 1:1:3. Її склад потрапляє на переріз ' $Tl_2CdSe_2$ '– $GeSe_2$ . Проведений ДТА аналіз зразка складу  $Tl_2CdGe_3Se_8$  (рис. 3.18) підтверджує, що для даної сполуки характерний конгруентний тип плавлення при 835 К, додатково на цьому рисунку видно, що кристали сполуки  $Tl_2CdGe_3Se_8$  прозорі червоного кольору [148]. На рис. 3.19 представлено мікроструктуру даного зразка – сплав однофазний.

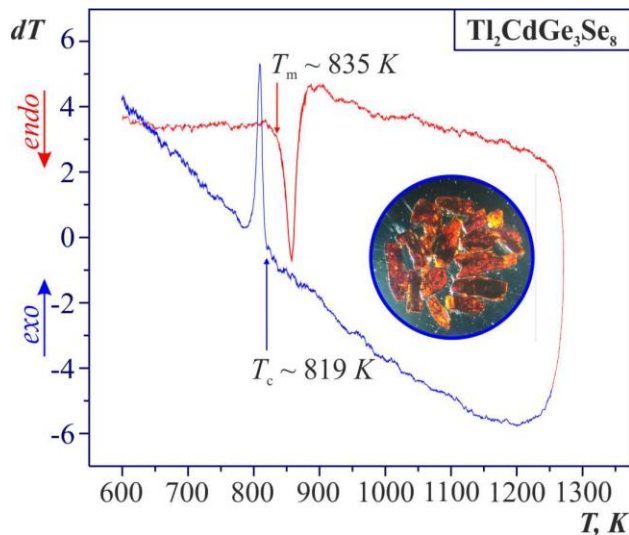


Рис. 3.18. ДТА крива для сполуки  $\text{Tl}_2\text{CdGe}_3\text{Se}_8$  [148]

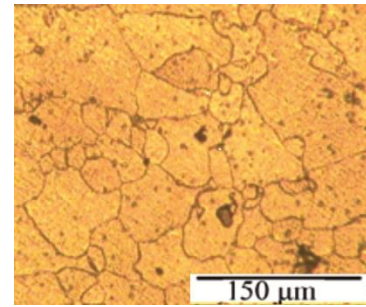


Рис. 3.19. Мікроструктура зразка  $\text{Tl}_2\text{CdGe}_3\text{Se}_8$

Для зразка, що відповідає сполуці  $\text{Tl}_2\text{CdGe}_3\text{Se}_8$ , представлені результати підтвердження складу методом SEM в поєднанні з методом EDS. На рис. 3.20 *a* представлено SEM-мікрофото досліджуваного зразка, на рис. 3.20 *b* - результати мапування, на рис. 5 *c* - елементний склад. Усередненим результатом дослідження є склад  $\text{Tl}_{1.79}\text{Cd}_{1.0}\text{Ge}_{2.99}\text{Se}_{7.83}$  [148], що підтверджує характерне для даних сполук співвідношення атомів 2:1:3:8.

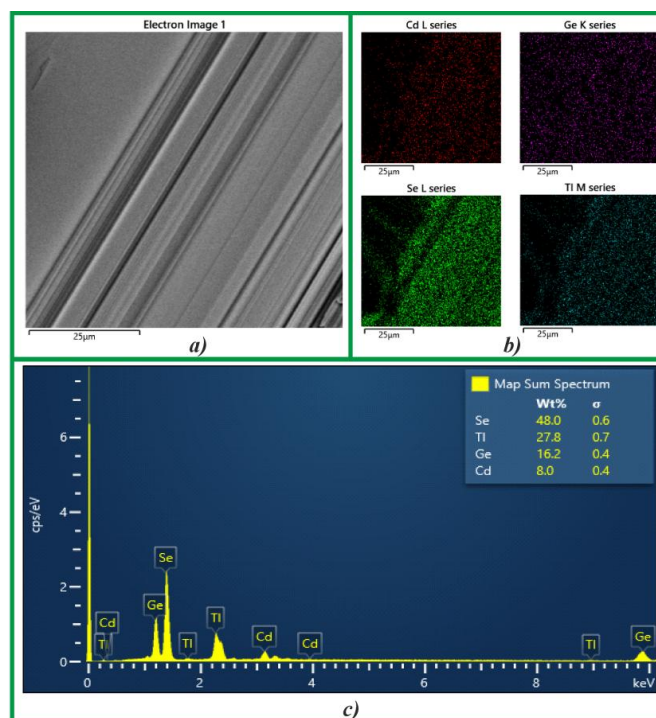


Рис. 3.20. Результати SEM/EDS для сполуки  $\text{Tl}_2\text{CdGe}_3\text{Se}_8$  (ваг. %). Мікрофото для кількісного аналізу (*a*), результати мапування (*b*), елементний склад (*c*)



### 3.2.4. Переріз $Tl_2GeSe_3-Tl_2CdGe_3Se_8$

Переріз  $Tl_2GeSe_3-Tl_2CdGe_3Se_8$  (рис. 3.21) неквазібінарний та є з'єднуючою прямою перитектичного потрійного процесу  $U_5$  ( $L+\eta-Tl_2Ge_2Se_5 \leftrightarrow \varepsilon-Tl_2GeSe_3+\theta-Tl_2CdGe_3Se_8$ ). Координати перехідної точки (25 мол. %, 693 К) встановлено екстраполяцією ліній ліквідусу, який для даного перерізу складається з двох первинних кристалізацій розплавів на основі  $Tl_2Ge_2Se_5$  ( $\eta$ ) та  $Tl_2CdGe_3Se_8$  ( $\theta$ ).

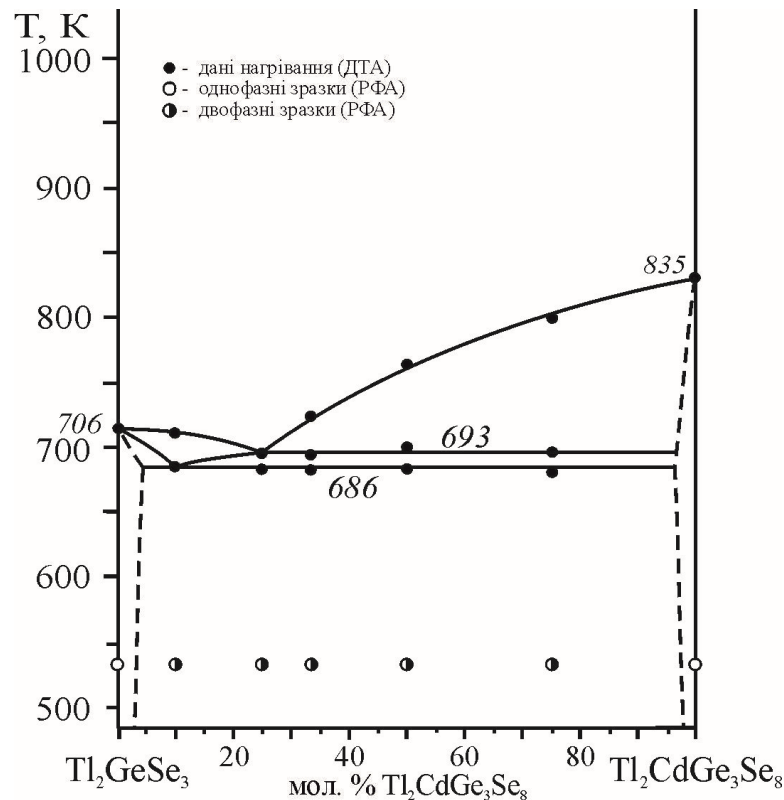


Рис. 3.21. Переріз  $Tl_2GeSe_3-Tl_2CdGe_3Se_8$

Нижче ліквідусу є дві області вторинної кристалізації:  $L+\eta-Tl_2Ge_2Se_5+\varepsilon-Tl_2GeSe_3$  та  $L+\eta-Tl_2Ge_2Se_5+\theta-Tl_2CdGe_3Se_8$ .

Солідус перерізу представлений горизонталлю при 686 К, нижче якої в рівновазі знаходяться  $\varepsilon$ - та  $\theta$ -тверді фази на основі  $Tl_2GeSe_3$  та  $Tl_2CdGe_3Se_8$  відповідно. Розчинність на основі  $Tl_2GeSe_3$  є менше 3 мол. %.

### 3.2.5. Переріз $Tl_2CdGe_3Se_8-CdSe$

Переріз  $Tl_2CdGe_3Se_8-CdSe$  (рис. 3.22) квазібінарний евтектичного типу. Ліквідусом перерізу є криві, що відповідають первинній кристалізації твердих

розчинів на основі  $Tl_2CdGe_3Se_8$  та  $CdSe$ , що перетинаються в евтектичній точці складу 25 мол. %  $CdSe$ , 825 К. Цей нонваріантний процес, що одночасно є солідусом системи, можна представити реакцією:  $L_e \leftrightarrow \theta-Tl_2CdGe_3Se_8 + \beta-CdSe$ . Нижче солідусу у рівновазі перебувають двофазні тверді розчини  $\theta$  та  $\beta$  на основі  $Tl_2CdGe_3Se_8$  і  $CdSe$ . Розчинність на основі  $CdSe$  є менша 3 мол. %.

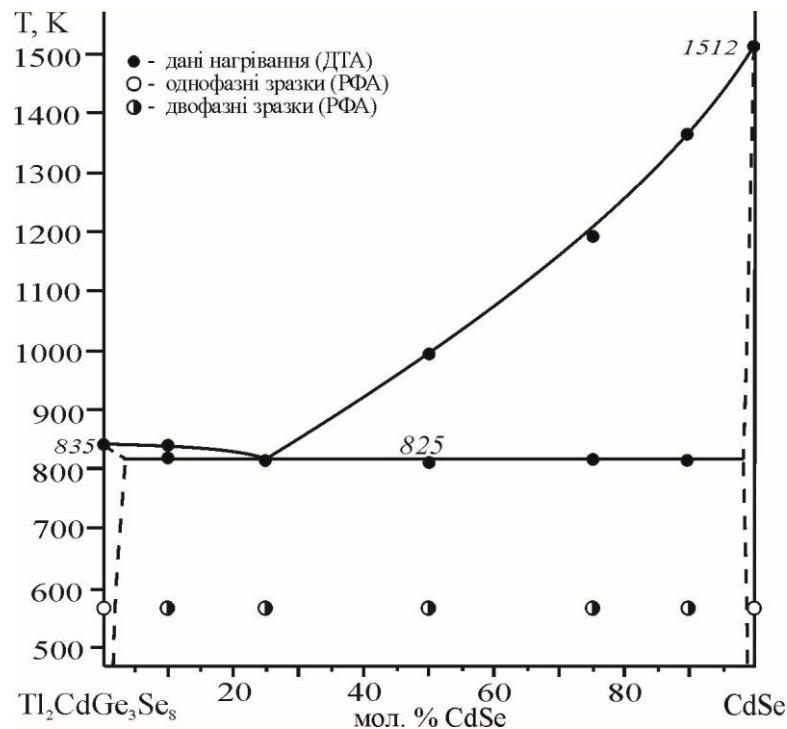


Рис. 3.22. Переріз  $Tl_2CdGe_3Se_8$ – $CdSe$

### 3.2.6. Переріз $Tl_4GeSe_4$ – $Tl_2CdGeSe_4$

Переріз  $Tl_4GeSe_4$ – $Tl_2CdGeSe_4$  (рис. 3.23) неквазібінарний. Ліквідус перерізу складається з двох ліній, нижче яких проходить первинна кристалізація твердих розчинів на основі  $Tl_4GeSe_4$  ( $\delta$ ) та  $Tl_2CdGeSe_4$  ( $\sigma$ ). Солідус системи представлено горизонтальною лінією при 615 К, що є зв'язуючою прямою перитектичного нонваріантного процесу  $U_1$  ( $L + \beta-CdSe \leftrightarrow \delta-Tl_4GeSe_4 + \sigma-Tl_2CdGeSe_4$ ). Ще одна горизонталь при 683 К відповідає фазовому переходу ВТ ( $\sigma'$ )  $\leftrightarrow$  НТ ( $\sigma$ ) модифікації сполуки  $Tl_2CdGeSe_4$  ( $\sigma'$ ). Нижче солідусу у рівновазі перебувають

двофазні тверді розчини на основі  $\text{Tl}_4\text{GeSe}_4$  ( $\delta$ ) та  $\text{Tl}_2\text{CdGeSe}_4$  ( $\sigma$ ). Розчинність на основі  $\text{Tl}_4\text{GeSe}_4$  ( $\delta$ ) є менша 3 мол. %.

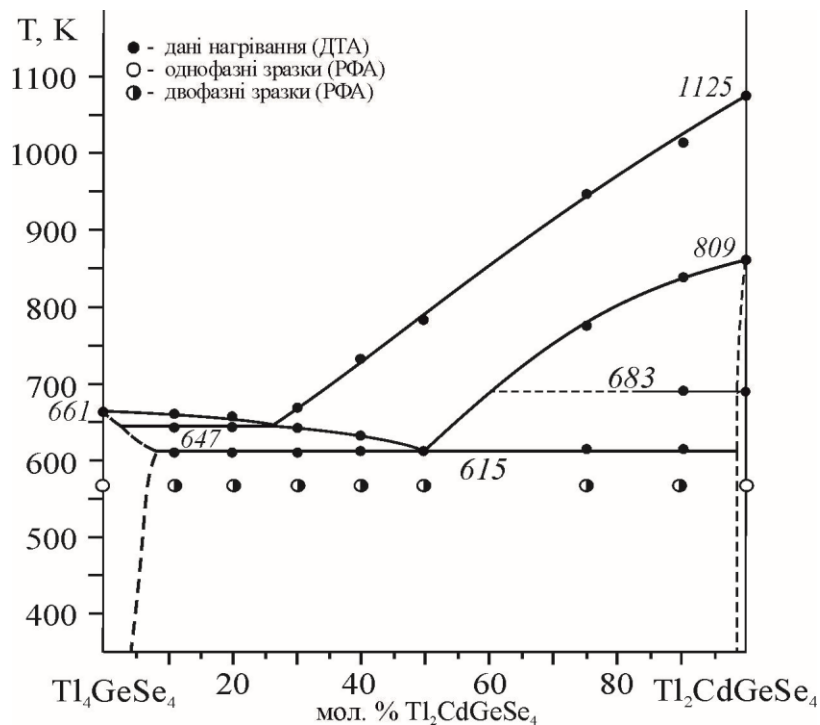


Рис. 3.23. Переріз  $\text{Tl}_4\text{GeSe}_4$ – $\text{Tl}_2\text{CdGeSe}_4$

### 3.2.7. Ізотермічний переріз системи $\text{Tl}_2\text{Se}$ – $\text{CdSe}$ – $\text{GeSe}_2$ при 570 К

Ізотермічний переріз системи  $\text{Tl}_2\text{Se}$ – $\text{CdSe}$ – $\text{GeSe}_2$  при 570 К зображено на рис. 3.24. Підтверджено утворення при цій температурі бінарних  $\text{Tl}_2\text{Se}$ ,  $\text{CdSe}$ ,  $\text{GeSe}_2$  та потрійних  $\text{Tl}_2\text{GeSe}_3$ ,  $\text{Tl}_4\text{GeSe}_4$ ,  $\text{Tl}_2\text{Ge}_2\text{Se}_5$ ,  $\text{Cd}_4\text{GeSe}_6$  сполук, що кристалізуються у ПГ  $P4/ncc$  [15] ( $\text{Tl}_2\text{Se}$ ),  $F-43m$  [7] ( $\text{CdSe}$ ),  $P2_1/c$  [55] ( $\text{GeSe}_2$ ),  $C2/c$  [73] ( $\text{Tl}_4\text{GeSe}_4$ ),  $P-1$  [72] ( $\text{Tl}_2\text{GeSe}_3$ ),  $C2/c$  [71] ( $\text{Tl}_2\text{Ge}_2\text{Se}_5$ ) та  $Cc$  [99] ( $\text{Cd}_4\text{GeSe}_6$ ).

Встановлено утворення нових тетраарних сполук:  $\text{Tl}_2\text{CdGeSe}_4$  на перерізі  $\text{Tl}_2\text{GeSe}_3$ – $\text{CdSe}$ , та  $\text{Tl}_2\text{CdGe}_3\text{Se}_8$  на перерізі  $\text{Tl}_2\text{CdGeSe}_4$ – $\text{CdSe}$ . Ізотермічний переріз системи  $\text{Tl}_2\text{Se}$ – $\text{CdSe}$ – $\text{GeSe}_2$  характеризується наявністю дев'яти однофазних полів. Вони відповідають  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ,  $\delta$ ,  $\epsilon$ ,  $\eta$ ,  $\zeta$ ,  $\sigma$ ,  $\theta$ -твердим розчинам на основі  $\text{Tl}_2\text{Se}$ ,  $\text{CdSe}$ ,  $\text{GeSe}_2$ ,  $\text{Tl}_4\text{GeSe}_4$ ,  $\text{Tl}_2\text{GeSe}_3$ ,  $\text{Tl}_2\text{Ge}_2\text{Se}_5$ ,  $\text{Cd}_4\text{GeSe}_6$ ,  $\text{Tl}_2\text{CdGeSe}_4$  та  $\text{Tl}_2\text{CdGe}_3\text{Se}_8$ .

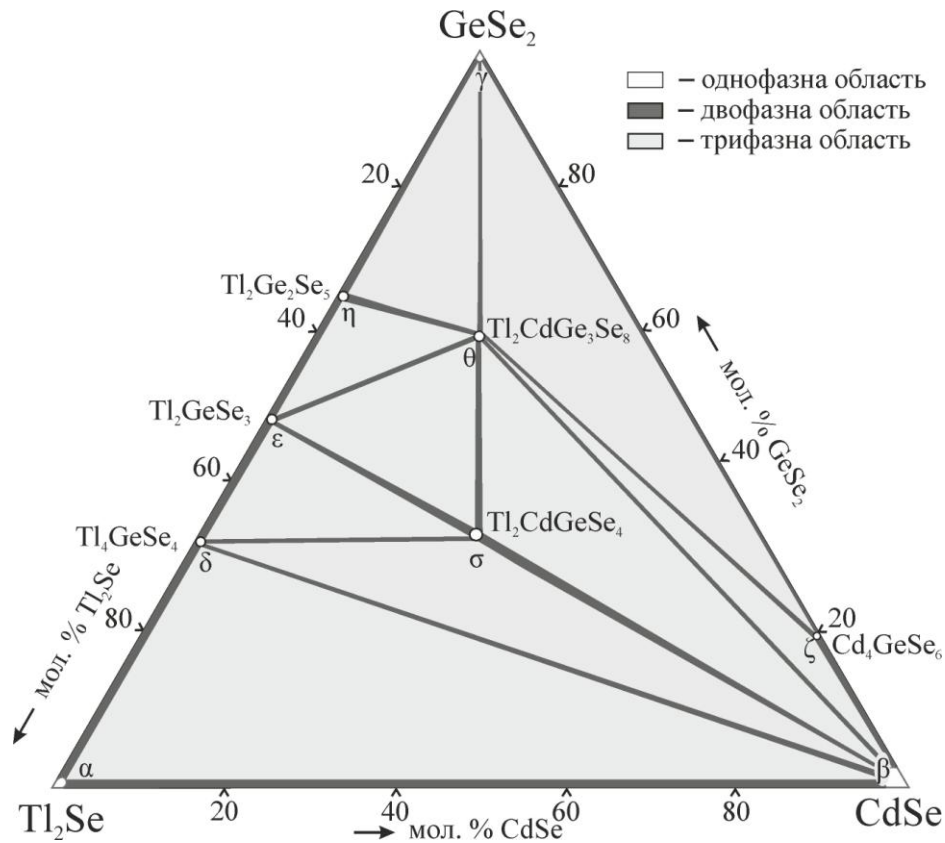


Рис. 3.24. Изотермічний переріз системи  $\text{Tl}_2\text{Se}-\text{CdSe}-\text{GeSe}_2$  при 570 К

Однофазні поля розділені сімнадцятьма двофазними ( $\alpha\text{-Tl}_2\text{Se}-\beta\text{-CdSe}$ ,  $\alpha\text{-Tl}_2\text{Se}-\delta\text{-Tl}_4\text{GeSe}_4$ ,  $\delta\text{-Tl}_4\text{GeSe}_4\text{-}\epsilon\text{-Tl}_2\text{GeSe}_3$ ,  $\epsilon\text{-Tl}_2\text{GeSe}_3\text{-}\eta\text{-Tl}_2\text{Ge}_2\text{Se}_5$ ,  $\eta\text{-Tl}_2\text{Ge}_2\text{Se}_5\text{-}\gamma\text{-GeSe}_2$ ,  $\gamma\text{-GeSe}_2\text{-}\zeta\text{-Cd}_4\text{GeSe}_6$ ,  $\zeta\text{-Cd}_4\text{GeSe}_6\text{-}\beta\text{-CdSe}$ ,  $\delta\text{-Tl}_4\text{GeSe}_4\text{-}\beta\text{-CdSe}$ ,  $\delta\text{-Tl}_4\text{GeSe}_4\text{-Tl}_2\text{CdGeSe}_4$ ,  $\epsilon\text{-Tl}_2\text{GeSe}_3\text{-}\sigma\text{-Tl}_2\text{CdGeSe}_4$ ,  $\sigma\text{-Tl}_2\text{CdGeSe}_4\text{-}\beta\text{-CdSe}$ ,  $\epsilon\text{-Tl}_2\text{GeSe}_3\text{-}\theta\text{-Tl}_2\text{CdGe}_3\text{Se}_8$ ,  $\eta\text{-Tl}_2\text{Ge}_2\text{Se}_5\text{-}\theta\text{-Tl}_2\text{CdGe}_3\text{Se}_8$ ,  $\gamma\text{-GeSe}_2\text{-}\theta\text{-Tl}_2\text{CdGe}_3\text{Se}_8$ ,  $\theta\text{-Tl}_2\text{CdGe}_3\text{Se}_8\text{-}\sigma\text{-Tl}_2\text{CdGeSe}_4$ ,  $\theta\text{-Tl}_2\text{CdGe}_3\text{Se}_8\text{-}\zeta\text{-Cd}_4\text{GeSe}_6$ ,  $\theta\text{-Tl}_2\text{CdGe}_3\text{Se}_8\text{-}\beta\text{-CdSe}$ ) та дев'ятьма трифазними ( $\alpha\text{-Tl}_2\text{Se}-\beta\text{-CdSe}-\delta\text{-Tl}_4\text{GeSe}_4$ ,  $\delta\text{-Tl}_4\text{GeSe}_4\text{-}\beta\text{-CdSe}-\sigma\text{-Tl}_2\text{CdGeSe}_4$ ,  $\delta\text{-Tl}_4\text{GeSe}_4\text{-}\sigma\text{-Tl}_2\text{CdGeSe}_4\text{-}\epsilon\text{-Tl}_2\text{GeSe}_3$ ,  $\epsilon\text{-Tl}_2\text{GeSe}_3\text{-}\sigma\text{-Tl}_2\text{CdGeSe}_4\text{-}\theta\text{-Tl}_2\text{CdGe}_3\text{Se}_8$ ,  $\epsilon\text{-Tl}_2\text{GeSe}_3\text{-}\theta\text{-Tl}_2\text{CdGe}_3\text{Se}_8\text{-}\eta\text{-Tl}_2\text{Ge}_2\text{Se}_5$ ,  $\eta\text{-Tl}_2\text{Ge}_2\text{Se}_5\text{-}\theta\text{-Tl}_2\text{CdGe}_3\text{Se}_8\text{-}\gamma\text{-GeSe}_2$ ,  $\gamma\text{-GeSe}_2\text{-}\theta\text{-Tl}_2\text{CdGe}_3\text{Se}_8\text{-}\zeta\text{-Cd}_4\text{GeSe}_6$ ,  $\zeta\text{-Cd}_4\text{GeSe}_6\text{-}\theta\text{-Tl}_2\text{CdGe}_3\text{Se}_8\text{-}\beta\text{-CdSe}$ ,  $\beta\text{-CdSe}-\theta\text{-Tl}_2\text{CdGe}_3\text{Se}_8\text{-}\sigma\text{-Tl}_2\text{CdGeSe}_4$ ) полів. Розчинність на основі  $\text{CdSe}$  становить до 5 мол. %, а на основі інших сполук – менше 3 мол. %.

### 3.2.8. Проекція поверхні ліквідусу $\text{Tl}_2\text{Se}-\text{CdSe}-\text{GeSe}_2$

Побудовано проекцію поверхні ліквідусу квазіпотрійної системи  $\text{Tl}_2\text{Se}-\text{CdSe}-\text{GeSe}_2$  (рис. 3.25) на основі семи побудованих політермічних перерізів

( $\text{Tl}_2\text{Se}-\text{CdSe}$ ,  $\text{Tl}_4\text{GeSe}_4-\text{CdSe}$ ,  $\text{Tl}_2\text{GeSe}_3-\text{CdSe}$ , ' $\text{Tl}_2\text{CdSe}_2$ '- $\text{GeSe}_2$ ,  $\text{Tl}_2\text{GeSe}_3-\text{Tl}_2\text{CdGe}_3\text{Se}_8$ ,  $\text{Tl}_2\text{CdGe}_3\text{Se}_8-\text{CdSe}$ ,  $\text{Tl}_4\text{GeSe}_4-\text{Tl}_2\text{CdGeSe}_4$ ), літературних даних по обмежуючих квазібінарних перерізах  $\text{Tl}_2\text{Se}-\text{GeSe}_2$  та  $\text{GeSe}_2-\text{CdSe}$ , а також по результатах ДТА окремих зразків всередині концентраційного трикутника. Два квазібінарні перерізи  $\text{Tl}_4\text{GeSe}_4-\text{CdSe}$  та  $\text{Tl}_2\text{GeSe}_3-\text{CdSe}$  триангулюють квазіпотрійну систему  $\text{Tl}_2\text{Se}-\text{CdSe}-\text{GeSe}_2$  на три підсистеми:  $\text{Tl}_2\text{Se}-\text{CdSe}-\text{Tl}_4\text{GeSe}_4$ ,  $\text{Tl}_4\text{GeSe}_4-\text{CdSe}-\text{Tl}_2\text{GeSe}_3$  та  $\text{Tl}_2\text{GeSe}_3-\text{CdSe}-\text{GeSe}_2$ .

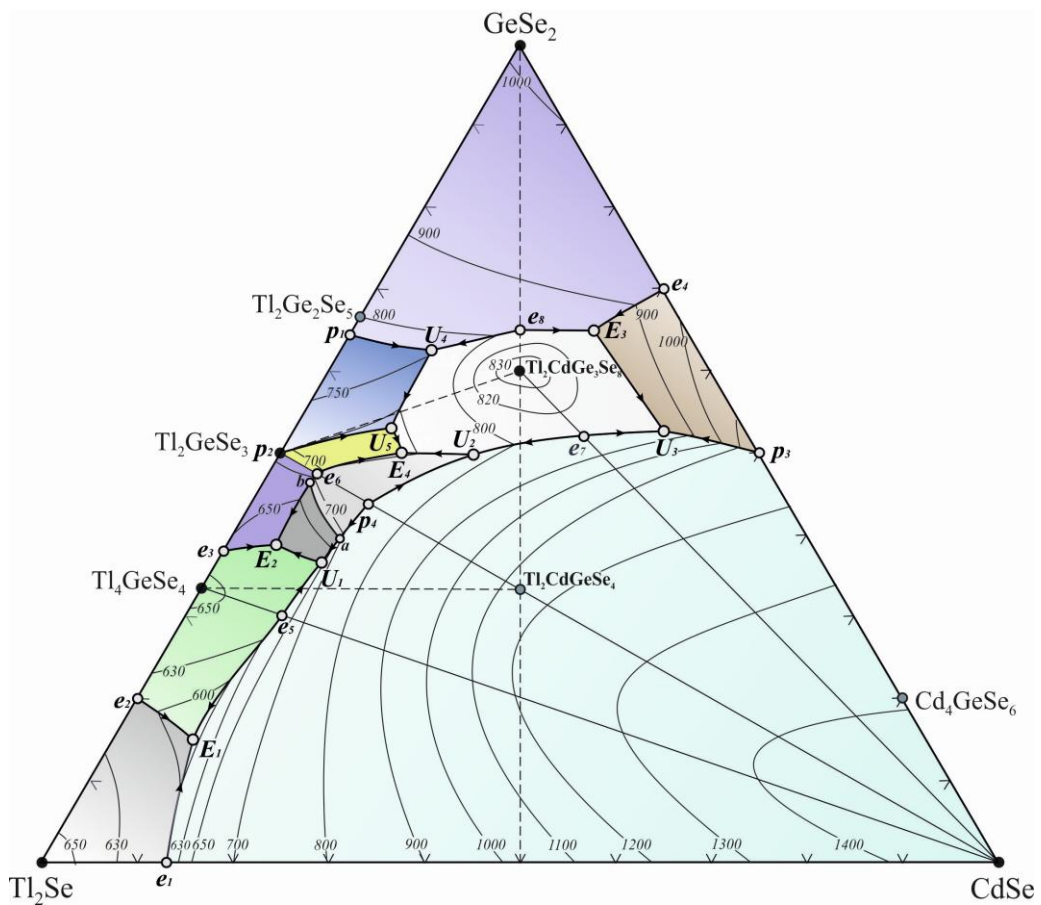


Рис. 3.25. Проекція поверхні ліквідусу  $\text{Tl}_2\text{Se}-\text{CdSe}-\text{GeSe}_2$

Проекція поверхні ліквідусу складається із десяти полів первинної кристалізації фаз:  $\alpha$ -,  $\beta$ -,  $\gamma$ -,  $\delta$ -,  $\varepsilon$ -,  $\eta$ -,  $\sigma$ -,  $\sigma'$ -,  $\theta$ - та  $\zeta$ -твердих розчинів на основі  $\text{Tl}_2\text{Se}$ ,  $\text{CdSe}$ ,  $\text{GeSe}_2$ ,  $\text{Tl}_4\text{GeSe}_4$ ,  $\text{Tl}_2\text{GeSe}_3$ ,  $\text{Tl}_2\text{Ge}_2\text{Se}_5$ , НТ і ВТ модифікацій  $\text{Tl}_2\text{CdGeSe}_4$ ,  $\text{Tl}_2\text{CdGe}_3\text{Se}_8$  та  $\text{Cd}_4\text{GeSe}_6$  відповідно (табл. 3.1). Дані поля з'єднані двадцятьма двома моноваріантними кривими та сходяться у двадцяти одній потрійній нонваріантній точці.

На поверхні ліквідусу біля квазібінарного перерізу  $\text{Tl}_2\text{GeSe}_3\text{-CdSe}$  зображено також моноваріантну криву  $a$ - $b$ , що пов'язана з фазовим переходом тетравної фази  $\sigma' \leftrightarrow \sigma$ . При 683 К крива  $a$ - $b$  характеризується нонваріантними рівновагами між процесами  $L_{U7} + \sigma' \leftrightarrow \beta + \sigma$  (точка  $a$ ) та  $L_{U6} + \sigma' \leftrightarrow \varepsilon + \sigma$  (точка  $b$ ).

Таблиця 3.1

Нонваріантні точки та їх склади у системі  $\text{Tl}_2\text{Se-CdSe-GeSe}_2$

№ п.п.	Нонв . точ.	Нонваріантний процес	Т, К	Склад, мол. %		
				$\text{Tl}_2\text{Se}$	$\text{CdSe}$	$\text{GeSe}_2$
1	$p_1$	$L_{p1} + \gamma \leftrightarrow \eta$	778	36	-	64
2	$p_2$	$L_{p2} + \eta \leftrightarrow \varepsilon$	706	50	-	50
3	$p_3$	$L_{p3} + \beta \leftrightarrow \zeta$	1136	-	50	50
4	$p_4$	$L_{p4} + \beta \leftrightarrow \sigma'$	809	44	12	44
5	$e_1$	$L_{e1} \leftrightarrow \alpha + \beta$	622	87	13	-
6	$e_2$	$L_{e2} \leftrightarrow \alpha + \delta$	610	80	-	20
7	$e_3$	$L_{e3} \leftrightarrow \delta + \varepsilon$	624	62	-	38
8	$e_4$	$L_{e4} \leftrightarrow \gamma + \zeta$	989	-	20	80
9	$e_5$	$L_{e5} \leftrightarrow \delta + \beta$	634	60	10	30
10	$e_6$	$L_{e6} \leftrightarrow \varepsilon + \sigma'$	702	48	5	47
11	$e_7$	$L_{e7} \leftrightarrow \theta + \beta$	825	17	31	52
12	$e_8$	$L_{e8} \leftrightarrow \gamma + \theta$	828	17,5	17,5	65
13	$U_1$	$L_{U1} + \beta \leftrightarrow \delta + \sigma$	615	52,5	11	36,5
14	$U_2$	$L_{U2} + \beta \leftrightarrow \sigma' + \theta$	764	30	20	50
15	$U_3$	$L_{U3} + \beta \leftrightarrow \theta + \zeta$	813	8	39	53
16	$U_4$	$L_{U4} + \gamma \leftrightarrow \eta + \theta$	753	28	9	63
17	$U_5$	$L_{U5} + \eta \leftrightarrow \varepsilon + \theta$	686	37	10	53
18	$E_1$	$L_{E1} \leftrightarrow \alpha + \beta + \delta$	583	77	8	15
19	$E_2$	$L_{E2} \leftrightarrow \delta + \varepsilon + \sigma$	585	57	5	38
20	$E_3$	$L_{E3} \leftrightarrow \gamma + \zeta + \theta$	818	10	25	65
21	$E_4$	$L_{E4} \leftrightarrow \varepsilon + \theta + \sigma$	687	37,5	12,5	50

У табл. 3.1 наведено нонваріантні процеси, що проходять у досліджуваній системі. У квазіпотрійній системі  $\text{Tl}_2\text{Se-CdSe-GeSe}_2$  квазібінарні перерізи  $\text{Tl}_4\text{GeSe}_4\text{-CdSe}$  та  $\text{Tl}_2\text{GeSe}_3\text{-CdSe}$  триангулюють її на три квазіпотрійні підсистеми:  $\text{Tl}_2\text{Se-CdSe-Tl}_4\text{GeSe}_4$ ,  $\text{Tl}_4\text{GeSe}_4\text{-CdSe-Tl}_2\text{GeSe}_3$  та  $\text{Tl}_2\text{GeSe}_3\text{-CdSe-GeSe}_2$ . У табл. 3.1 не представлені нонваріантні процеси, пов'язані з фазовим

перетворенням тетравної фази  $Tl_2CdGeSe_4$  які на рис. 3.25 зображені ізотермою  $a-b$  при 683 К.

### 3.3. Система $Tl_2Se-CdSe-SnSe_2$

В квазіпотрійній системі  $Tl_2Se-CdSe-SnSe_2$  обмежуючі є квазібінарними системами. Система  $Tl_2Se-CdSe$  розглянута в розділі 3 (підрозділ 3.1.1), система  $Tl_2Se-SnSe_2$  – в розділі 1 (підрозділ 1.2.2), система  $CdSe-SnSe_2$  – в розділі 1 (підрозділ 1.2.3).

#### 3.3.1. Переріз $Tl_4SnSe_4-CdSe$

Переріз  $Tl_4SnSe_4-CdSe$  (рис. 3.26) є квазібінарним евтектичного типу ( $L_e \leftrightarrow \delta + \beta$ ) з координатами евтектики 15 мол. %  $CdSe$  при 703 К. Тверді розчини на основі компонентів  $Tl_4SnSe_4$  ( $\delta$ ) та  $CdSe$  ( $\beta$ ) складають 10 та  $\sim 3$  мол. % відповідно при 570 К [146].

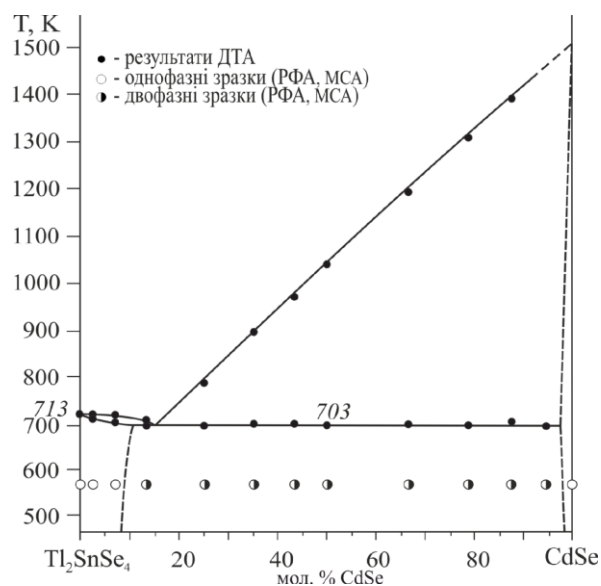


Рис. 3.26. Діаграма стану системи  $Tl_4SnSe_4 - CdSe$  [146]

#### 3.3.2. Переріз $Tl_2SnSe_3-CdSe$

Політермічний переріз  $Tl_2SnSe_3-CdSe$  є квазібінарною системою. При дослідженні даного перерізу [149] встановлено, що при еквімолярному співвідношенні вихідних сполук утворюється нова тетравна сполука

$Tl_2CdSnSe_4$ . Результати рентгенофазового аналізу системи при 570 К представлені на рис. 3.27. Підтверджено утворення бінарної CdSe (гексагональна сингонія,  $PG P63mc$  [7]) і тернарної  $Tl_2SnSe_3$  (ромбічна сингонія,  $PG Rnm$  [66]) сполук. Розчинність на основі вихідних компонентів є менше 5 мол. %. Усі зразки містять дві фази, одна з яких –  $Tl_2CdSnSe_4$ .

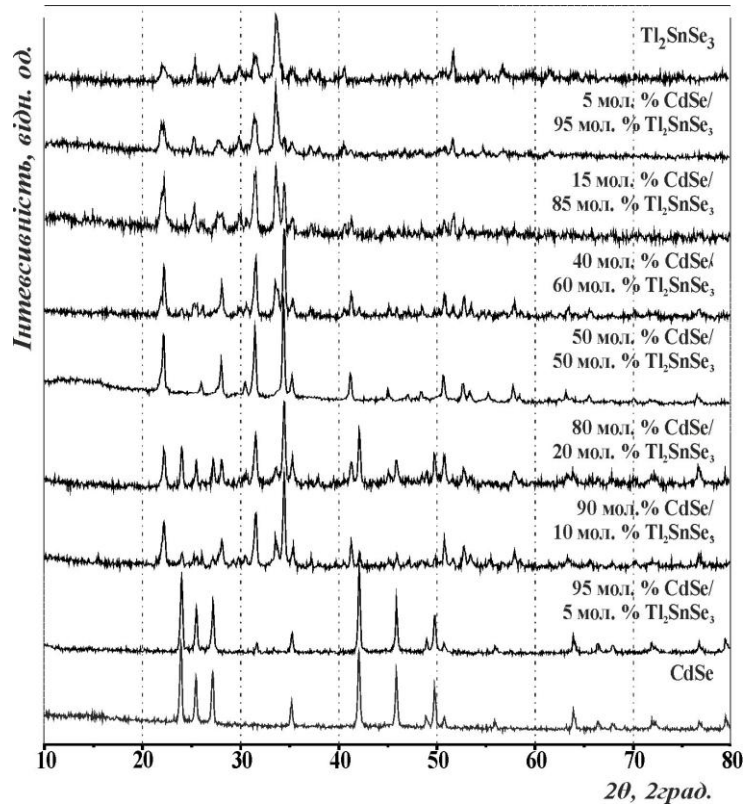


Рис. 3.27. Дифрактограми окремих зразків системи  $Tl_2SnSe_3$  – CdSe

Для побудови діаграми стану системи  $Tl_2SnSe_3$ -CdSe, проведено диференційно-термічний аналіз 15-ти зразків (рис. 3.28). Ліквідус даної системи характеризується наявністю трьох кривих, що відповідають первинній кристалізації граничних  $\alpha$ -,  $\beta$ - та ( $\sigma$ - $\sigma'$ )-твердих розчинів на основі  $Tl_2SnSe_3$ , CdSe та НТ-ВТ модифікацій сполуки  $Tl_2CdSnSe_4$ . Тернарна сполука  $Tl_2CdSnSe_4$  утворюється за перитектичною реакцією:  $L_p + \beta \leftrightarrow \sigma' - Tl_2CdSnSe_4$  при температурі 860 К. Склад перитектичної точки визначено екстраполяцією двох ліній до точки їх перетину із перитектичною горизонталлю та становить  $\sim 25$  мол. % CdSe. Утворення сполуки складу  $Tl_2CdSnSe_4$  додатково підтверджено за допомогою побудованого трикутника Тамана. Дві криві ліквідуса, які



відповідають за первинну кристалізацію тетравної сполуки і  $\delta$ -твердого розчину на основі  $Tl_2SnSe_3$ , перетинаються в евтектичній точці, склад якої, 11 мол. %  $CdSe$ , також встановлено побудовою трикутника Тамана. Евтектичний процес проходить при 720 К і відповідає перетворенню:  $L_e \leftrightarrow \delta + \sigma'$ - $Tl_2CdSnSe_4$ . В системі присутня ще одна нонваріантна рівновага при 687 К, що відповідає поліморфному фазовому переходу тетравної сполуки:  $HT-Tl_2CdSnSe_4 \leftrightarrow BT-Tl_2CdSnSe_4$ .

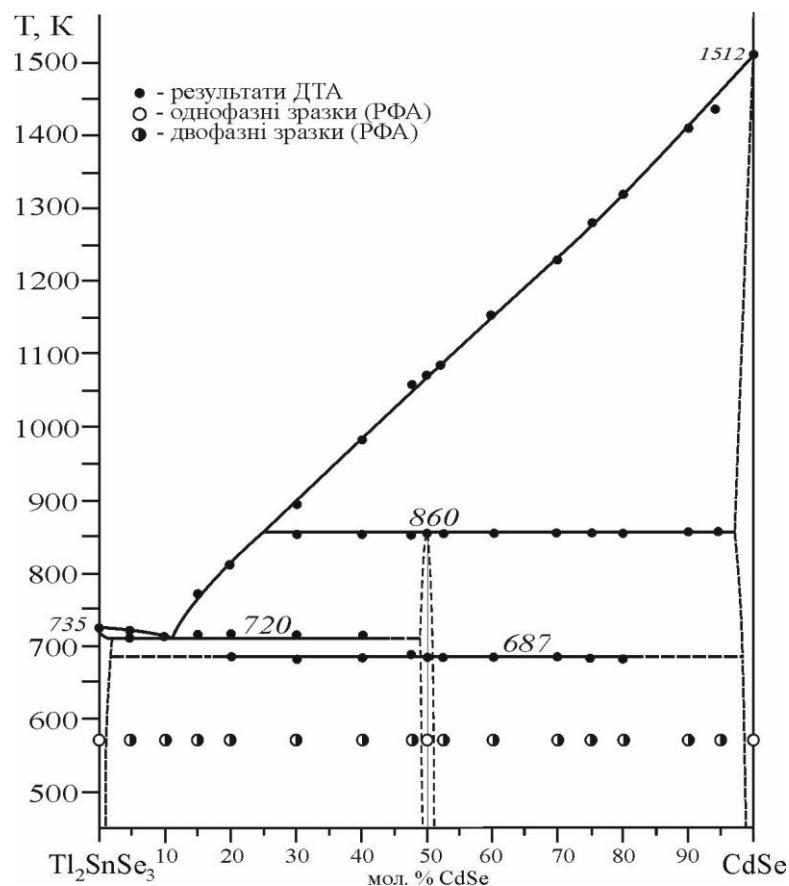


Рис. 3.28. Діаграма стану системи  $Tl_2SnSe_3 - CdSe$  [149]

### 3.3.3. Переріз А-В ( $Tl_{1.9}Cd_{0.05}Se_{1.00}$ – $Cd_{0.5}Sn_{0.95}Se_{1.95}$ )

На політермічному перерізі В–С (ізоконцентрата 5 мол. %  $CdSe$ ) ліквідус складається з п'яти областей первинної кристалізації  $\alpha$ -,  $\delta$ -,  $\epsilon$ -,  $\eta$ -,  $\gamma$ -твердих розчинів на основі  $Tl_2Se$ ,  $Tl_4SnSe_4$ ,  $Tl_2SnSe_3$ ,  $Tl_2Sn_2Se_5$  та  $SnSe_2$  (рис. 3.29).

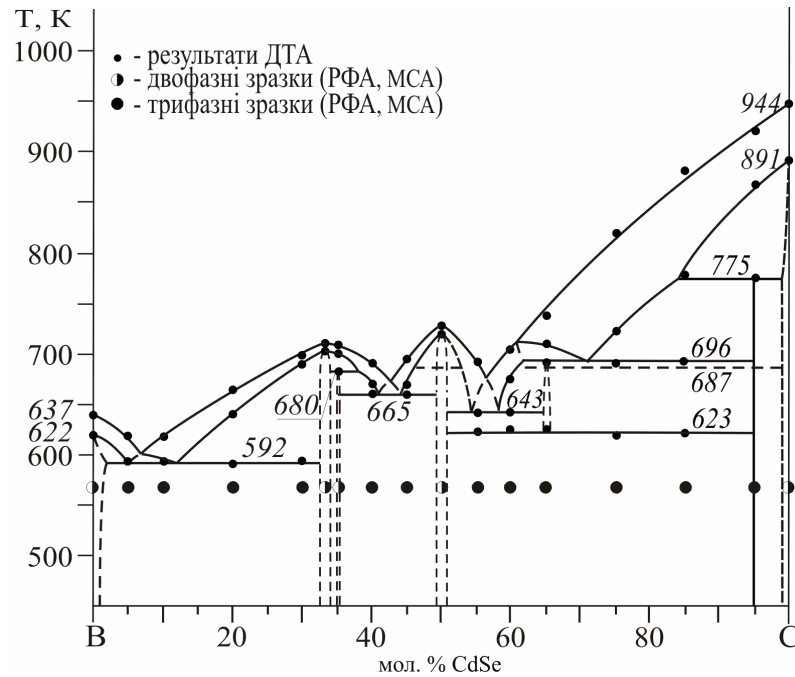


Рис. 3.29. Переріз А-В ("Tl<sub>1.9</sub>Cd<sub>0.05</sub>Se<sub>1.00</sub>"—"Cd<sub>0.5</sub>Sn<sub>0.95</sub>Se<sub>1.95</sub>")

Нижче від первинної проходить вторинні кристалізації фаз в першій половині перерізу до горизонталей при 592 К ( $\alpha+\beta$ ,  $\alpha+\delta$ ,  $\beta+\delta$ ), 680 К ( $\beta+\delta$ ), 665 К ( $\delta+\sigma$ ,  $\varepsilon+\sigma$ ,  $\delta+\sigma$ ); в другій половині – при 643 К ( $\varepsilon+\sigma$ ,  $\varepsilon+\eta$ ,  $\eta+\sigma$ ), 696 К ( $\eta+\sigma'$ ,  $\gamma+\sigma'$ ), та 775 К ( $\gamma+\beta$ ). Два поля вторинної кристалізації  $\delta+\sigma'$  додаються через поліморфізм Tl<sub>2</sub>CdSnSe<sub>4</sub>.

Горизонталі при вище зазначених температурах складають солідус системи та належать потрійним нонваріантним процесам  $E_1$ ,  $U_1$ ,  $E_2$ ,  $E_3$ ,  $U_3$  та  $U_2$  відповідно. Рівняння нонваріантних процесів наведено в табл. 3.2. Також солідусом є лінії закінчення кристалізації суміші сплавів трьох подвійних евтектик  $e_1$ ,  $e_6$ ,  $e_7$  та із з'єднуючих прямих потрійних перитектик  $U_1$ - $U_3$ , вище температур протікання цих нонваріантних процесів. Нижче солідусу знаходиться шість областей третинної кристалізації  $\alpha+\beta+\delta$ ,  $\delta+\beta+\sigma$ ,  $\delta+\sigma+\varepsilon$ ,  $\varepsilon+\sigma+\eta$ ,  $\eta+\sigma'+\gamma$ , яка при 687 К переходить в  $\eta+\sigma+\gamma$  та  $\sigma'+\beta+\gamma$ , що як і попередня при 687 К перетворюється в  $\sigma+\beta+\gamma$ . Однак при 623 К твердий розчин на основі Tl<sub>2</sub>Sn<sub>2</sub>Se<sub>5</sub> твердофазно розпадається на суміш твердих розчинів на основі Tl<sub>2</sub>SnSe<sub>3</sub> та SnSe<sub>2</sub> ( $\eta\leftrightarrow\varepsilon+\gamma$ ).

### 3.3.4. Переріз А–SnSe<sub>2</sub> ("Tl<sub>2</sub>CdSe<sub>2</sub>"–SnSe<sub>2</sub>)

Політермічний переріз А–SnSe<sub>2</sub> (А – зразок складу 50 мол. % Tl<sub>2</sub>Se/ 50 мол. % CdSe) перетинає два квазібінарні перерізи Tl<sub>4</sub>SnSe<sub>4</sub>–CdSe та Tl<sub>2</sub>SnSe<sub>3</sub>–CdSe і є двофазною рівновагою в інтервалі 50-100 мол. % SnSe<sub>2</sub> в квазіпотрійній системі (рис. 3.30).

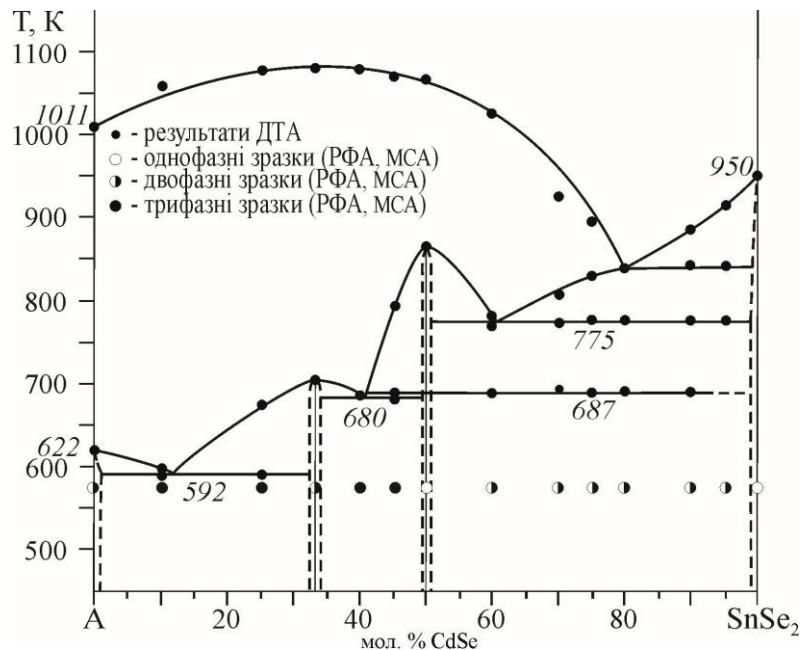


Рис. 3.30. Переріз А–SnSe<sub>2</sub> ("Tl<sub>2</sub>CdSe<sub>2</sub>"–SnSe<sub>2</sub>)

Ліквідусом є криві, що відповідають початку кристалізації  $\beta$ - та  $\gamma$ -твердих розчинів на основі CdSe та на основі SnSe<sub>2</sub>.

Нижче первинної кристалізації цих фаз проходить вторинна кристалізація: бінарних евтектичних ( $\alpha+\beta$ ,  $\beta+\delta$ ) та перитектичної ( $\beta+\sigma'$ ,  $\beta+\sigma$ ) сумішей, що починаються в  $e_1$ ,  $e_6$ ,  $p_2$  та поле сумісної кристалізації  $\beta+\gamma$  твердих розчинів, після їх первинної кристалізації.

Солідусом перерізу є третинна кристалізація, що представлена горизонталіями при температурах 592, 680 К, які відповідають двом потрійним нонваріантним процесам: евтектичному  $E_1$  та перитектичному  $U_1$  процесам. Горизонталь при 775 К є з'єднуючою прямою потрійного нонваріантного процесу  $U_2$  (табл. 3.2). Додатково солідусом є криві, що відповідають завершенню кристалізації подвійних евтектик  $e_1$  та  $e_6$  (вище температур  $E_1$  та

$U_1$ ) та граничного  $\gamma$ -твердого розчину вище температури  $U_2$ . Нижче солідусу сплави є трифазними: в межах 0-33,3 мол. %  $\text{SnSe}_2$  знаходяться  $\alpha$ -,  $\beta$ - та  $\delta$ -тверді розчини, від 33,3 до 50 мол. %  $\text{SnSe}_2$   $\beta$ -,  $\delta$  та  $\sigma$ -тверді розчини. Горизонталь при 687 К відповідає поліморфному перетворенню тетравної сполуки  $\sigma \leftrightarrow \sigma'$ .

### 3.3.5. Переріз $\text{Tl}_2\text{Sn}_2\text{Se}_5\text{--CdSe}$

Політермічний переріз  $\text{Tl}_2\text{Sn}_2\text{Se}_5\text{--CdSe}$  (рис. 3.31) є неквазібінарним так як  $\text{Tl}_2\text{Sn}_2\text{Se}_5$  утворюється інконгруентно та твердофазно розкладається. У квазіпотрійній системі  $\text{Tl}_2\text{Se--CdSe--SnSe}_2$  він перетинає об'єми кристалізації підсистеми  $\text{Tl}_2\text{SnSe}_3\text{--CdSe--SnSe}_2$ .

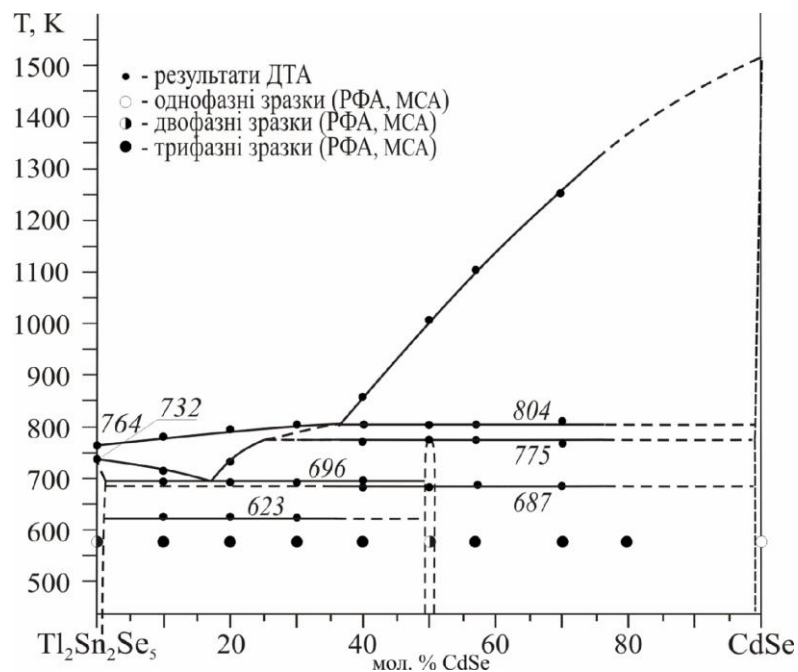


Рис. 3.31. Переріз  $\text{Tl}_2\text{Sn}_2\text{Se}_5\text{--CdSe}$

Ліквідус описується двома кривими первинної кристалізації  $\gamma$ - та  $\beta$ -твердих розчинів на основі  $\text{SnSe}_2$  та  $\text{CdSe}$ , нижче яких вторинно кристалізуються:  $\eta+\gamma$ ,  $\gamma+\sigma'$ ,  $\beta+\gamma$ .

Солідусом є горизонталі при 696 та 775 К, що належать потрійним перитектичним процесам  $U_3$  та  $U_2$  (див. табл. 3.2). Додатково солідусом є лінії закінчення кристалізації  $\eta$ ,  $\sigma'+\gamma$  та  $\beta$  твердих розчинів вище відповідних нонваріантних процесів. Нижче солідусу дві трифазні області  $\eta+\sigma'+\gamma$  та

$\sigma'+\beta+\gamma$  обмежені та розділені невеликими одно- та двофазними областями:  $\eta$ ,  $\sigma'+\gamma$  та  $\beta$ . Фазове перетворення при 687 К сполуки  $\text{Tl}_2\text{CdSnSe}_4$  перетинає три із п'яти підсолідусних полів і додає ще дві області:  $\eta+\sigma+\gamma$  та  $\sigma+\beta+\gamma$  трифазних рівноваг. Додатково в першій половині цього перерізу, як і в попередньому, горизонталь при 623 К відповідає твердофазному розпаду  $\text{Tl}_2\text{Sn}_2\text{Se}_5$  на  $\text{Tl}_2\text{SnSe}_3$  та  $\text{SnSe}_2$ . Тому під полем  $\eta$  створюється поле  $\varepsilon+\gamma$ , а під полем  $\eta+\sigma+\gamma$  – поле  $\varepsilon+\sigma+\gamma$ .

### 3.3.6. Переріз $\text{Tl}_4\text{SnSe}_4$ – $\text{Tl}_2\text{CdSnSe}_4$

Політермічний переріз  $\text{Tl}_4\text{SnSe}_4$ – $\text{Tl}_2\text{CdSnSe}_4$  (рис. 3.32) неквазібінарний та є з'єднуючою прямою потрійного перитектичного процесу  $U_1 (L+\beta\leftrightarrow\delta+\sigma)$  та перетинає поля кристалізації підсистеми  $\text{Tl}_4\text{SnSe}_4$ – $\text{Tl}_2\text{SnSe}_3$ – $\text{CdSe}$ .

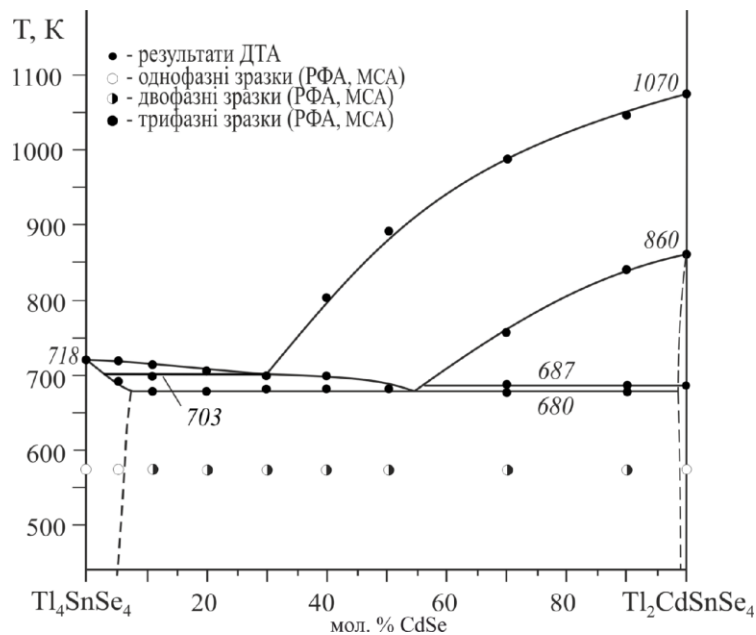


Рис. 3.32. Переріз  $\text{Tl}_4\text{SnSe}_4$ – $\text{Tl}_2\text{CdSnSe}_4$

Нижче ліквідусу первинно кристалізуються  $\delta$ - та  $\beta$ - тверді розчини на основі  $\text{Tl}_4\text{SnSe}_4$  та  $\text{CdSe}$ , вторинно –евтектична ( $\delta+\beta$ ) та перитектична ( $\beta+\sigma'$ , а далі  $\beta+\sigma$ ) суміші до температури 680 К, нижче якої зразки є двофазними ( $\delta+\sigma'$ ), при 687 К має місце фазовий перехід  $\text{Tl}_2\text{CdSnSe}_4$ .

На основі  $Tl_4SnSe_4$  в квазіпотрійній системі  $Tl_2Se-CdSe-SnSe_2$  найбільший твердий розчин (при 570 К близько 7 мол. % по цьому перерізу).

### 3.3.7. Переріз $Tl_2Se-Tl_2CdSnSe_4$

Політермічний переріз  $Tl_2Se-Tl_2CdSnSe_4$  (рис. 3.33) перетинає квазібінарний переріз  $Tl_4SnSe_4-CdSe$ .

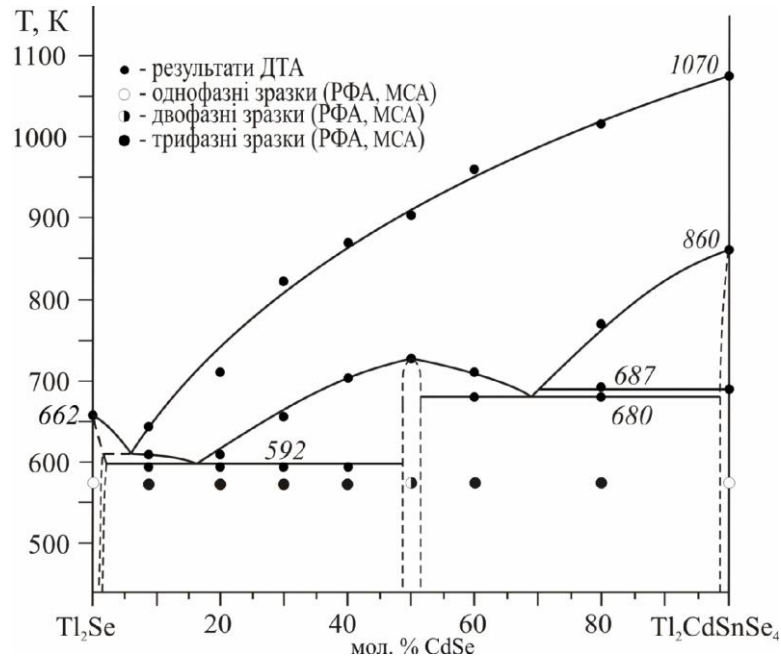


Рис. 3.33. Діаграма стану політермічного перерізу  $Tl_2Se-Tl_2CdSnSe_4$

Ліквідус складається з двох областей, які відповідають початку кристалізації  $\alpha$ - та  $\beta$ -твердих розчинів на основі  $Tl_2Se$  і  $CdSe$ , нижче яких знаходяться вторинні кристалізації сумішей бінарних сплавів  $\alpha+\beta$ ,  $\beta+\delta$  та дві області ( $\beta+\sigma'$  і  $\beta+\sigma$ ), що розділені фазовим перетворенням сполуки  $Tl_2CdSnSe_4$ , що починають кристалізуватися при температурах евтектик  $e_1$ ,  $e_6$  та перитектики  $p_2$ .

Солідус перерізу представлений горизонталями при 592 та 680 К, які належать потрійним евтектичному  $E_1$  та перитектичному  $U_1$  процесам (див. табл.3.2). Додатково солідусом є лінії, що відділяють  $\alpha$ - та  $\sigma'$  і  $\sigma$ -тверді розчини вище температур цих нонваріантних процесів. Нижче солідусу сплави

трифазні, розділені двофазним полем вторинної кристалізації евтектичної суміші  $\delta+\beta$  та обмежені  $\alpha$ -,  $\alpha+\beta$ ,  $\sigma'$  і  $\sigma$ -твердими розчинами. Розчинність на основі  $\alpha$  та  $\delta$ -твердих розчинів незначна 1-2 мол. %.

### 3.3.8. Переріз $\text{Tl}_2\text{Sn}_2\text{Se}_5$ – $\text{Tl}_2\text{CdSnSe}_4$

Політермічний переріз  $\text{Tl}_2\text{Sn}_2\text{Se}_5$ – $\text{Tl}_2\text{CdSnSe}_4$  (рис. 3.34) неквазібінарний та знаходиться в тій же підсистемі ( $\text{Tl}_2\text{SnSe}_3$ – $\text{CdSe}$ – $\text{SnSe}_2$ ), що і попередній.

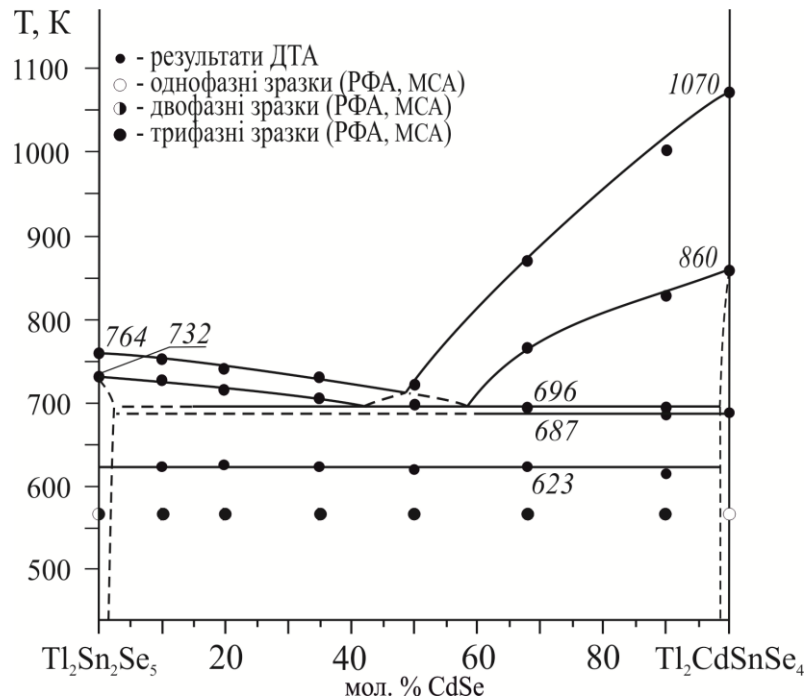


Рис. 3.34. Діаграма стану політермічного перерізу  $\text{Tl}_2\text{Sn}_2\text{Se}_5$ – $\text{Tl}_2\text{CdSnSe}_4$

Його ліквідус аналогічно до попереднього перерізу показує наявність первинної кристалізації  $\gamma$ - та  $\beta$ -твердих розчинів на основі  $\text{SnSe}_2$  та  $\text{CdSe}$ , нижче якої проходить вторинна кристалізація бінарних перитектичних ( $\gamma+\eta$ ,  $\beta+\sigma'$ ) сумішей, що починаються в  $p_1$  та  $p_2$  та поле сумісної кристалізації  $\gamma+\beta$  твердих розчинів, після їх первинної кристалізації. При 687 К проходить фазове перетворення  $\sigma \leftrightarrow \sigma'$ .

Солідус перерізу описується горизонталлю при температурі 696 К (відповідає перитектиці  $U_3$ , а даний переріз є з'єднуючою прямою цього потрійного перитектичного процесу), нижче якої сплави двофазні до

горизонталі при 623 К, що пов'язана з твердофазним розпадом  $\eta \leftrightarrow \varepsilon + \gamma$ . Нижче цієї температури сплави є трифазними.

### 3.3.9. Ізотермічний переріз системи $\text{Tl}_2\text{Se}-\text{CdSe}-\text{SnSe}_2$ при 570 К

Ізотермічний переріз системи  $\text{Tl}_2\text{Se}-\text{CdSe}-\text{SnSe}_2$  при 570 К представлено на рис. 3.35. Два квазібінарні перерізи  $\text{Tl}_4\text{SnSe}_4-\text{CdSe}$  та  $\text{Tl}_2\text{SnSe}_3-\text{CdSe}$  триангулюють квазіпотрійну систему  $\text{Tl}_2\text{Se}-\text{CdSe}-\text{SnSe}_2$  на три підсистеми:  $\text{Tl}_2\text{Se}-\text{CdSe}-\text{Tl}_4\text{SnSe}_4$ ,  $\text{Tl}_4\text{SnSe}_4-\text{CdSe}-\text{Tl}_2\text{SnSe}_3$  та  $\text{Tl}_2\text{SnSe}_3-\text{CdSe}-\text{SnSe}_2$ . При дослідженні фазових рівноваг у даній системі було підтверджено утворення при 570 К бінарних та потрійних сполук:  $\text{Tl}_2\text{Se}$ ,  $\text{CdSe}$ ,  $\text{SnSe}_2$ ,  $\text{Tl}_2\text{SnSe}_3$  та  $\text{Tl}_4\text{SnSe}_4$ .  $\text{Tl}_2\text{Se}$  кристалізується в ПГ  $P4/ncc$  ( $a = 0,8619(6)$ ,  $c = 1,2580(1)$  нм);  $\text{CdSe}$  – у ПГ  $R\bar{6}_3mc$  ( $a = 0,42994(2)$ ,  $c = 0,70104(8)$  нм);  $\text{SnSe}_2$  – у ПГ  $P-3m1$  ( $a = 0,3815(2)$ ,  $c = 0,6139(4)$  нм);  $\text{Tl}_4\text{SnSe}_4$  – у ПГ  $P2_1/c$  ( $a = 0,8481(2)$ ,  $b = 0,8401(4)$ ,  $c = 1,5808(1)$  нм,  $\beta = 102,51^\circ$ );  $\text{Tl}_2\text{SnSe}_3$  – у ПГ  $Pnam$  ( $a = 0,8049(1)$ ,  $b = 0,8173(2)$ ,  $c = 2,1279(1)$  нм). Результати ідентифікації сполук підтверджують літературні дані [15, 7, 81, 82].

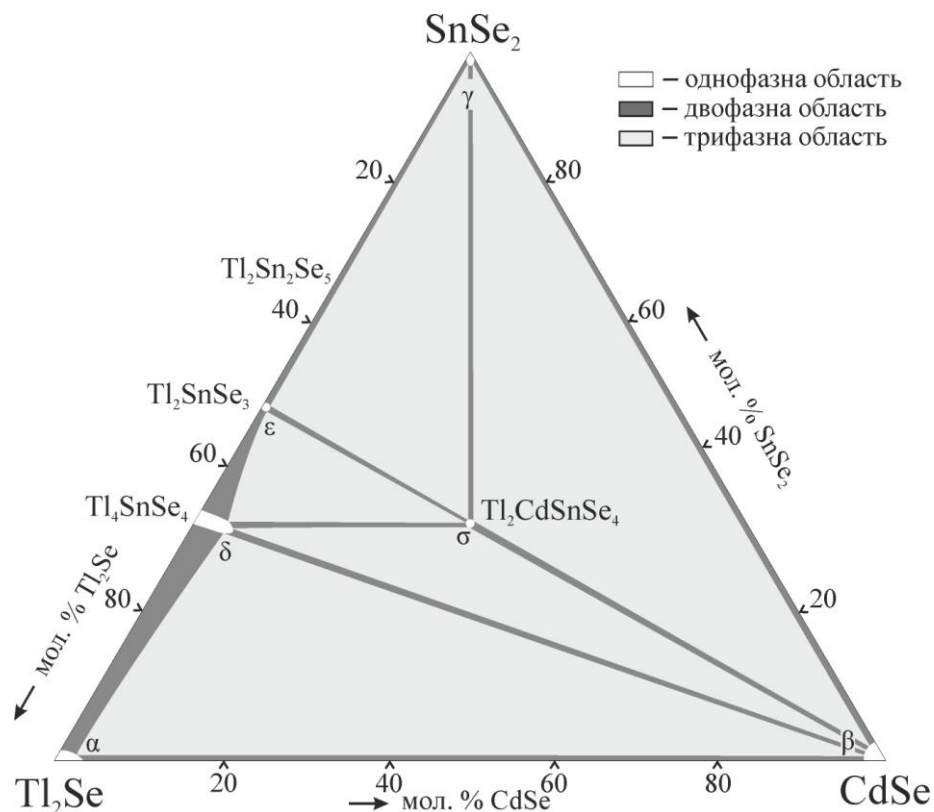


Рис. 3.35. Ізотермічний переріз системи  $\text{Tl}_2\text{Se}-\text{CdSe}-\text{SnSe}_2$  при 570 К



Встановлено утворення нової тетравної сполуки  $\text{Tl}_2\text{CdSnSe}_4$ , що утворюється на квазібінарному перерізі  $\text{Tl}_2\text{SnSe}_3\text{--CdSe}$  при мольному співвідношенні компонентів 1:1.

Ізотермічний переріз системи  $\text{Tl}_2\text{Se--CdSe--SnSe}_2$  характеризується наявністю шести однофазних полів. Вони відповідають  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ,  $\delta$ ,  $\varepsilon$ ,  $\sigma$ -твердим розчинам на основі  $\text{Tl}_2\text{Se}$ ,  $\text{CdSe}$ ,  $\text{SnSe}_2$ ,  $\text{Tl}_4\text{SnSe}_4$ ,  $\text{Tl}_2\text{SnSe}_3$  та  $\text{Tl}_2\text{CdSnSe}_4$ , розділених десятьма двофазними ( $\alpha\text{-Tl}_2\text{Se--}\beta\text{-CdSe}$ ,  $\alpha\text{-Tl}_2\text{Se--}\delta\text{-Tl}_4\text{SnSe}_4$ ,  $\delta\text{-Tl}_4\text{SnSe}_4\text{--}\varepsilon\text{-Tl}_2\text{SnSe}_3$ ,  $\varepsilon\text{-Tl}_2\text{SnSe}_3\text{--}\gamma\text{-SnSe}_2$ ,  $\gamma\text{-SnSe}_2\text{--}\beta\text{-CdSe}$ ,  $\delta\text{-Tl}_4\text{SnSe}_4\text{--}\beta\text{-CdSe}$ ,  $\delta\text{-Tl}_4\text{SnSe}_4\text{--}\sigma\text{-Tl}_2\text{CdSnSe}_4$ ,  $\varepsilon\text{-Tl}_2\text{SnSe}_3\text{--}\sigma\text{-Tl}_2\text{CdSnSe}_4$ ,  $\sigma\text{-Tl}_2\text{CdSnSe}_4\text{--}\beta\text{-CdSe}$ ,  $\gamma\text{-SnSe}_2\text{--}\sigma\text{-Tl}_2\text{CdSnSe}_4$ ) та п'ятьма трифазними ( $\alpha\text{-Tl}_2\text{Se--}\beta\text{-CdSe--}\delta\text{-Tl}_4\text{SnSe}_4$ ,  $\delta\text{-Tl}_4\text{SnSe}_4\text{--}\beta\text{-CdSe--}\sigma\text{-Tl}_2\text{CdSnSe}_4$ ,  $\delta\text{-Tl}_4\text{SnSe}_4\text{--}\sigma\text{-Tl}_2\text{CdSnSe}_4\text{--}\varepsilon\text{-Tl}_2\text{SnSe}_3$ ,  $\varepsilon\text{-Tl}_2\text{SnSe}_3\text{--}\sigma\text{-Tl}_2\text{CdSnSe}_4\text{--}\gamma\text{-SnSe}_2$ ,  $\gamma\text{-SnSe}_2\text{--}\sigma\text{-Tl}_2\text{CdSnSe}_4\text{--}\beta\text{-CdSe}$ ) полями.

Розчинність для  $\text{Tl}_4\text{SnSe}_4$  складає 10 мол.%  $\text{CdSe}$  вздовж перерізу  $\text{Tl}_4\text{SnSe}_4\text{--CdSe}$ , для  $\text{Tl}_2\text{Se}$  – 3 мол.% вздовж перерізу  $\text{Tl}_2\text{Se--CdSe}$ , для  $\text{CdSe}$  – 3 мол.% вздовж перерізів  $\text{Tl}_2\text{Se--CdSe}$ ,  $\text{Tl}_4\text{SnSe}_4\text{--CdSe}$  та  $\text{Tl}_2\text{SnSe}_3\text{--CdSe}$ , на основі інших сполук – менше 3 мол. %.

### 3.3.10. Проекція поверхні ліквідусу $\text{Tl}_2\text{Se--CdSe--SnSe}_2$

Поверхня ліквідусу системи  $\text{Tl}_2\text{Se--CdSe--SnSe}_2$  (рис. 3.36, [150]) побудована за даними досліджень вищепредставлених дев'яти політермічних перерізів ( $\text{Tl}_2\text{Se--CdSe}$ ,  $\text{Tl}_4\text{SnSe}_4\text{--CdSe}$ ,  $\text{Tl}_2\text{SnSe}_3\text{--CdSe}$  [9],  $\text{'Tl}_2\text{CdSe}_3\text{'--SnSe}_2$ ,  $\text{'Tl}_{38}\text{CdSe}_{20}\text{'--'CdSn}_{19}\text{Se}_{39}\text{'}$ ,  $\text{Tl}_4\text{SnSe}_4\text{-Tl}_2\text{CdSnSe}_4$ ,  $\text{Tl}_2\text{Sn}_2\text{Se}_5\text{-CdSe}$ ,  $\text{Tl}_2\text{Sn}_2\text{Se}_5\text{-Tl}_2\text{CdSnSe}_4$  та  $\text{Tl}_2\text{Se-Tl}_2\text{CdSnSe}_4$ ), а також за літературними даними [74, 87] по обмежуючих діаграмах стану досліджуваної квазіпотрійної системи. Два квазібінарні перерізи ( $\text{Tl}_4\text{SnSe}_4\text{--CdSe}$  та  $\text{Tl}_2\text{SnSe}_3\text{--CdSe}$ ) триангулюють досліджувану квазіпотрійну систему на три підсистеми:  $\text{Tl}_2\text{Se--CdSe--Tl}_4\text{SnSe}_4$ ,  $\text{Tl}_4\text{SnSe}_4\text{--CdSe--Tl}_2\text{SnSe}_3$  та  $\text{Tl}_2\text{SnSe}_3\text{--CdSe--SnSe}_2$ .

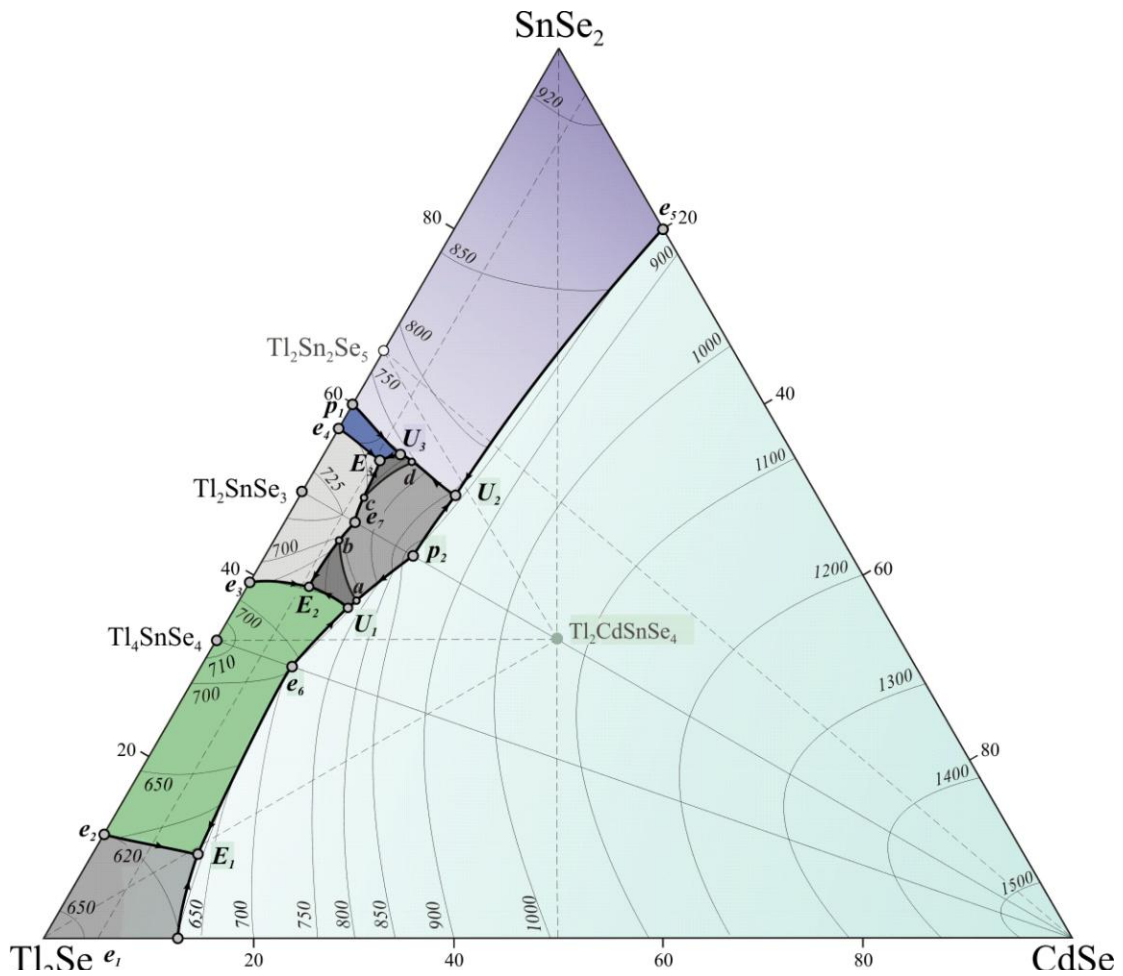


Рис. 3.36. Поверхня ліквідусу системи  $\text{Tl}_2\text{Se}-\text{CdSe}-\text{SnSe}_2$  [150]

Проекція поверхні ліквідусу складається із восьми полів первинної кристалізації фаз:  $\alpha$ -,  $\beta$ -,  $\gamma$ -,  $\delta$ -,  $\varepsilon$ -,  $\eta$ -,  $\sigma'$ -,  $\sigma$ -твердих розчинів на основі  $\text{Tl}_2\text{Se}$ ,  $\text{CdSe}$ ,  $\text{SnSe}_2$ ,  $\text{Tl}_4\text{SnSe}_4$ ,  $\text{Tl}_2\text{SnSe}_3$  та НТ і ВТ модифікацій  $\text{Tl}_2\text{CdSnSe}_4$ . В квазіпотрійній системі ці поля розділені 21 моноваріантними кривими та 19 нонваріантними точками (табл. 3.2). На поверхні ліквідусу по обидві сторони від квазібінарного перерізу  $\text{Tl}_2\text{SnSe}_3-\text{CdSe}$  зображено також моноваріантні криві  $a-b$  та  $c-d$ , що пов'язані з фазовим переходом тетрарної фази  $\sigma' \leftrightarrow \sigma$ . При температурі переходу 687 К крива  $a-b$  описується нонваріантними процесами  $L_{U4} + \sigma' \leftrightarrow \beta + \sigma$  (точка  $a$ ) та  $L_{U5} + \sigma' \leftrightarrow \varepsilon + \sigma$  (точка  $b$ ). Інша крива  $c-d$  характеризує рівноваги між процесами  $L_{U6} + \sigma' \leftrightarrow \varepsilon + \sigma$  (точка  $c$ ) та  $L_{U7} + \sigma' \leftrightarrow \gamma + \sigma$  (точка  $d$ ). У табл. 3.2 не представлені нонваріантні процеси, пов'язані з фазовим перетворенням тетрарної фази  $\text{Tl}_2\text{CdSnSe}_4$  які на рис. 3.36, 3.38, 3.39 зображені ізотермами  $a-b$ ,  $c-d$  при 687 К.

Таблиця 3.2

Нонваріантні точки та їх склади у квазіпотрійній системі  $Tl_2Se-CdSe-SnSe_2$

№ п.п.	Нонв. точки	Нонваріантний процес	Т, К	Склад, мол. %		
				$Tl_2Se$	$CdSe$	$SnSe_2$
1	$p_1$	$Lp_1 + \gamma \leftrightarrow \eta$	732	40	-	60
2	$p_2$	$Lp_2 + \beta \leftrightarrow \sigma'$	860	42	14,5	43,5
3	$e_1$	$Le_1 \leftrightarrow \alpha + \beta$	622	13	87	-
4	$e_2$	$Le_2 \leftrightarrow \alpha + \delta$	633	88	-	12
5	$e_3$	$Le_3 \leftrightarrow \delta + \varepsilon$	693	61	-	39
6	$e_4$	$Le_4 \leftrightarrow \varepsilon + \eta$	694	42	-	58
7	$e_5$	$Le_5 \leftrightarrow \gamma + \beta$	891	-	20	80
8	$e_6$	$Le_6 \leftrightarrow \delta + \beta$	703	60,5	9	30,5
9	$e_7$	$Le_7 \leftrightarrow \varepsilon + \sigma'$	720	46	7	47
10	$U_1$	$LU_1 + \beta \leftrightarrow \delta + \sigma$	680	52	11	37
11	$U_2$	$LU_2 + \beta \leftrightarrow \sigma' + \gamma$	775	35	15	50
12	$U_3$	$LU_3 + \gamma \leftrightarrow \eta + \sigma'$	696	37	8	55
13	$E_1$	$LE_1 \leftrightarrow \alpha + \beta + \delta$	592	84	7	9
14	$E_2$	$LE_2 \leftrightarrow \delta + \varepsilon + \sigma$	665	55	6	39
15	$E_3$	$LE_3 \leftrightarrow \varepsilon + \gamma + \beta$	643	40	6	54

### 3.3.11. Просторова діаграма стану підсистеми $Tl_2Se-CdSe-Tl_4SnSe_4$

В підсистемі  $Tl_2Se-CdSe-Tl_4SnSe_4$  ліквідус описаний полями (рис. 3.37, [150]), що відповідають первинній кристалізації твердих розчинів на основі сполук:  $Tl_2Se$  ( $Tl_2Se-e_1-E_1-e_2-Tl_2Se$ ),  $CdSe$  ( $CdSe-e_1-E_1-e_6-CdSe$ ) та  $Tl_4SnSe_4$  ( $Tl_4SnSe_4-e_2-E_1-e_6-Tl_4SnSe_4$ ).

Однофазні об'єми у цій просторовій діаграмі, що відповідають граничним  $\alpha$ -,  $\beta$ - та  $\delta$ -твердим розчинам, виділені темним сірим кольором.

Нижче первинної проходить вторинна кристалізація сплавів, що починається з бінарних евтектик  $e_1$ ,  $e_2$ ,  $e_6$  обмежувачих систем і завершується потрійним евтектичним нонваріантним процесом при 592 К ( $L \leftrightarrow \alpha + \beta + \delta$ ).

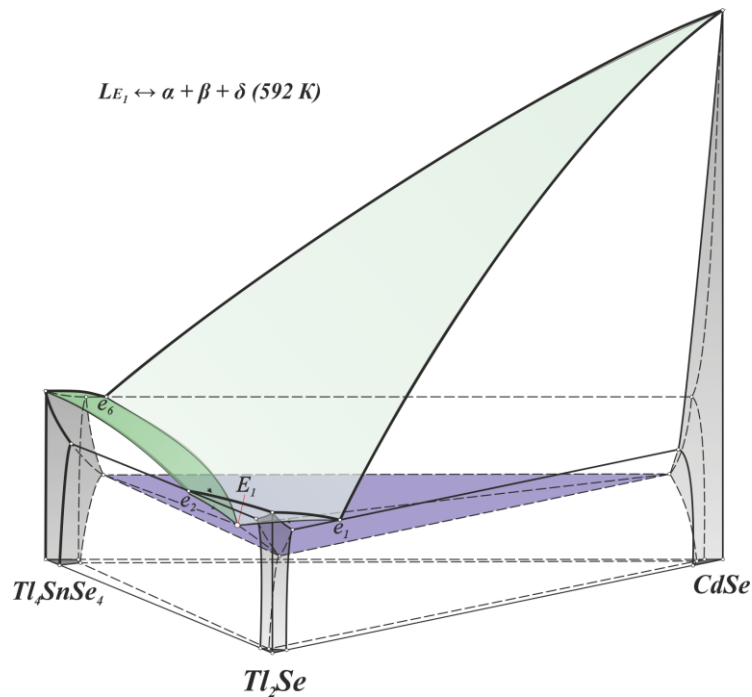


Рис. 3.37. Просторова діаграма стану підсистеми  $Tl_2Se-CdSe-Tl_4SnSe_4$  [150]

### 3.3.12. Просторова діаграма стану підсистеми $Tl_4SnSe_4-CdSe-Tl_2SnSe_3$

В підсистемі  $Tl_4SnSe_4-CdSe-Tl_2SnSe_3$  (рис. 3.38, [150]) є п'ять полів первинної кристалізації – тверді розчини на основі сполук:  $Tl_4SnSe_4$  ( $Tl_4SnSe_4-e_3-E_2-e_6-Tl_4SnSe_4$ ),  $CdSe$  ( $CdSe-e_6-U_1-p_2-CdSe$ ),  $Tl_2SnSe_3$  ( $Tl_2SnSe_3-e_3-E_2-e_7-Tl_2SnSe_3$ ) та  $Tl_2CdSnSe_4$ , що розділене ізотермою  $a-b$ , яка відповідає фазовому переходу цієї сполуки ( $p_2-a-b-e_7-p_2$ ,  $a-U_1-E_2-b-a$ ).

Об'єми, що відповідають граничним  $\delta$ -,  $\beta$ -,  $\varepsilon$ - та  $\sigma$ -твердим розчинам, на діаграмі є світло сірого кольору.

Моноваріантні криві, що є початком вторинної кристалізації сплавів, виходять з перитектичної точки  $p_2$ , та трьох евтектичних  $e_1$ ,  $e_2$ ,  $e_6$  та закінчують кристалізуватися ( $p_2$  та  $e_6$ ) в потрійній перитектичній точці  $U_1$ , де проходить нонваріантний процес  $L + \beta \leftrightarrow \delta + \sigma$ , а далі в евтектичній  $E_2$ , куди сходяться потрійний  $U_1$  і бінарні  $e_3$  та  $e_7$ , за реакцією:  $L \leftrightarrow \delta + \varepsilon + \sigma$ .

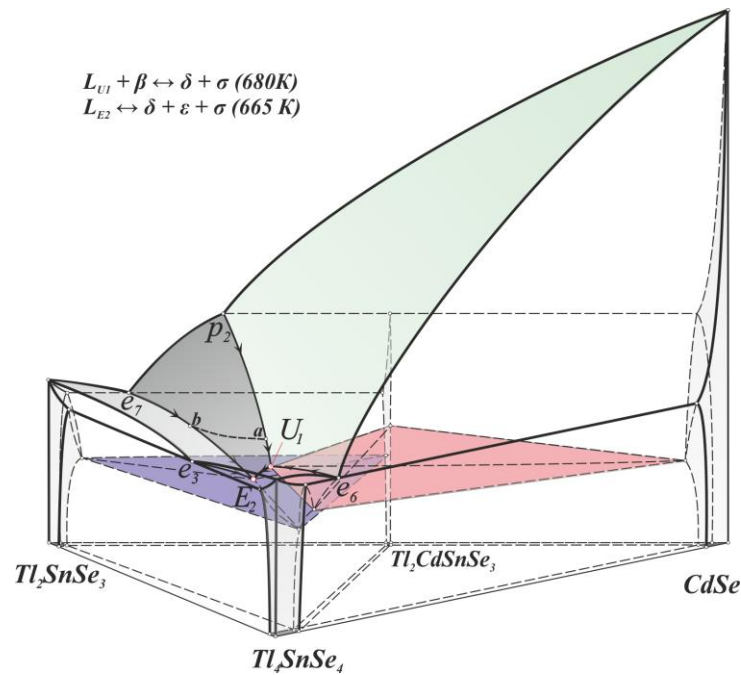


Рис. 3.38. Просторова діаграма стану підсистеми  $Tl_4SnSe_4$ - $CdSe$ - $Tl_2SnSe_3$  [150]

### 3.3.13. Просторова діаграма стану підсистеми $Tl_2SnSe_3$ - $CdSe$ - $SnSe_2$

Ліквідус підсистеми  $Tl_2SnSe_3$ - $CdSe$ - $SnSe_2$  (рис. 3.39, [150]) описується п'ятьма полями, що відповідають первинній кристалізації твердих розчинів на основі сполук:  $Tl_2SnSe_3$  ( $Tl_2SnSe_3$ - $e_4$ - $U_3$ - $e_6$ - $Tl_2SnSe_3$ ),  $Tl_2Sn_2Se_5$  ( $p_1$ - $e_4$ - $E_3$ - $U_3$ - $p_1$ ),  $SnSe_2$  ( $SnSe_2$ - $e_5$ - $U_2$ - $U_3$ - $p_1$ - $SnSe_2$ ),  $CdSe$  ( $CdSe$ - $e_5$ - $U_2$ - $p_2$ - $CdSe$ ) та  $Tl_2CdSnSe_4$  (два поля, що розділяються ізотермою  $c$ - $d$ :  $p_2$ - $U_2$ - $d$ - $c$ - $e_7$ - $p_2$ ,  $c$ - $d$ - $U_3$ - $E_3$ - $c$ ).

Об'єми граничних  $\delta$ -,  $\beta$ -  $\gamma$ - та  $\sigma$ -твердих розчинів виділені сірим кольором.

Нижче первинної проходить вторинна кристалізація двох перитектик  $p_1$  і  $p_2$  та трьох евтектик  $e_5$ ,  $e_4$  та  $e_7$ , а також поля спільної вторинної кристалізації частини рідини від перитектичних нонваріантних процесів  $U_2$  та  $U_3$ .

Отже, для цієї підсистеми є характерні два перитектичні  $U_2$  ( $L+\beta\leftrightarrow\sigma'+\gamma$ ) та  $U_3$  ( $L+\gamma\leftrightarrow\eta+\sigma'$ ) та евтектичний  $E_3$  ( $L\leftrightarrow\epsilon+\eta+\sigma$ ) нонваріантні процеси, що представлені в просторі діаграми кольоровими площинами. Через твердофазний розпад сполуки  $Tl_2Sn_2Se_5$  ( $\eta\leftrightarrow\epsilon+\gamma$ ) при 623 К існує ще площина, нижче якої у рівновазі перебувають  $\epsilon$ -,  $\sigma$ - та  $\gamma$ -тверді розчини.

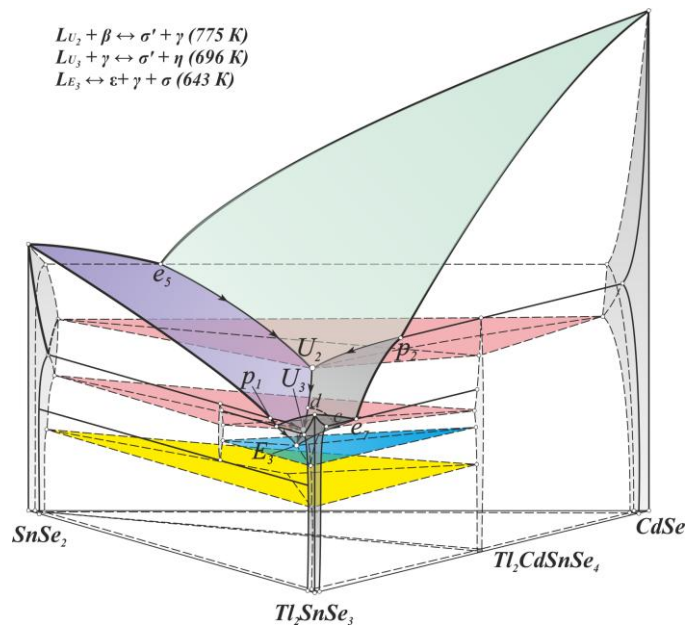


Рис. 3.39. Просторова діаграма стану підсистеми  $Tl_2SnSe_3$ - $CdSe$ - $SnSe_2$  [150]

### 3.4. Висновки до розділу 3

Досліджено фазові рівноваги в системах  $Tl_2Se$ - $CdSe$ - $Si(Ge, Sn)Se_2$  методами РФА, ДТА та МСА.

У системі  $Tl_2Se$ - $CdSe$ - $SiSe_2$  побудовано 6 політермічних перерізів, з яких два,  $Tl_2Se$ - $SiSe_2$  та  $Tl_2Se$ - $CdSe$ , уточнено. Побудовано ізотермічний переріз системи  $Tl_2Se$ - $CdSe$ - $SiSe_2$  при 570 К. Встановлено утворення при 825 К однієї тетрарної сполуки  $Tl_2Si_2Se_5$  інконгруентно та двох тетрарних сполук  $Tl_2CdSiSe_4$  ( $I-42m$ ) - інконгруентно та  $Tl_2CdSi_3Se_8$  ( $P2_12_12_1$ ) - конгруентно. Для сполуки  $Tl_2CdSi_3Se_8$  методом СЕМ в поєднанні з ЕДС підтверджено склад, який є близький до вихідного. Розчинність на основі  $CdSe$  становить 5 мол. %, на основі інших сполук – менше 3 мол. %.

У системі  $Tl_2Se$ - $CdSe$ - $GeSe_2$  побудовано 6 політермічних перерізів, ізотермічний переріз системи  $Tl_2Se$ - $CdSe$ - $GeSe_2$  при 570 К та проекція поверхні ліквідусу квазіпотрійної системи  $Tl_2Se$ - $CdSe$ - $GeSe_2$ . Встановлено утворення 2 тетрарних сполук  $Tl_2CdGeSe_4$  ( $I-42m$ ) та  $Tl_2CdGe_3Se_8$  ( $P2_12_12_1$ ), що утворюються інконгруентно та конгруентно відповідно. Для сполуки  $Tl_2CdGe_3Se_8$  методом СЕМ в поєднанні з ЕДС підтверджено склад, що є близьким до вихідного.

Розчинність на основі CdSe становить 5 мол. %, на основі інших сполук незначна.

У системі  $\text{Tl}_2\text{Se}-\text{CdSe}-\text{SnSe}_2$  побудовано 8 політермічних перерізів, два з яких  $\text{Tl}_4\text{SnSe}_4-\text{CdSe}$  та  $\text{Tl}_2\text{SnSe}_3-\text{CdSe}$  є квазібінарними і триангулюють досліджувану систему на три незалежні підсистеми  $\text{Tl}_2\text{Se}-\text{CdSe}-\text{Tl}_4\text{SnSe}_4$ ,  $\text{Tl}_4\text{SnSe}_4-\text{CdSe}-\text{Tl}_2\text{SnSe}_3$  та  $\text{Tl}_2\text{SnSe}_3-\text{CdSe}-\text{SnSe}_2$ . Для кожної з цих підсистем представлена просторова діаграма стану. Побудовано ізотермічний переріз при 570 К та проекція поверхні ліквідусу системи  $\text{Tl}_2\text{Se}-\text{CdSe}-\text{SnSe}_2$ . Встановлено утворення 1 тетрарної сполуки  $\text{Tl}_2\text{CdSnSe}_4$  (*I-42m*), яка утворюється інконгруентно. Розчинність на основі  $\text{Tl}_4\text{SnSe}_4$  становить до 7 мол. %, на основі інших сполук – менше 5 мол. % .

## РОЗДІЛ 4. ФАЗОВІ РІВНОВАГИ В СПОРІДНЕНИХ СИСТЕМАХ

### 4.1. Система $\text{Tl}_2\text{S}-\text{CdS}-\text{GeS}_2$

При вивченні фазових рівноваг в квазіпотрійній системі  $\text{Tl}_2\text{S}-\text{CdS}-\text{GeS}_2$  при 570 К підтверджено утворення бінарних  $\text{Tl}_2\text{S}$ ,  $\text{CdS}$ ,  $\text{GeS}_2$  та потрійних  $\text{Tl}_2\text{GeS}_3$ ,  $\text{Tl}_4\text{GeS}_4$ ,  $\text{Tl}_2\text{Ge}_2\text{S}_5$ ,  $\text{Cd}_4\text{GeS}_6$  сполук, що кристалізуються у *PI R3* [3] ( $\text{Tl}_2\text{S}$ ), *P6<sub>3</sub>mc* [7] ( $\text{CdS}$ ), *Pc* [7] ( $\text{GeS}_2$ ), *Cc* [70] ( $\text{Tl}_4\text{GeS}_4$ ), *P-1* [69] ( $\text{Tl}_2\text{GeS}_3$ ), *C2/c* [71] ( $\text{Tl}_2\text{Ge}_2\text{S}_5$ ) та *Cc* [93] ( $\text{Cd}_4\text{GeS}_6$ ) та встановлено утворення нових тетраарних сполук:  $\text{Tl}_2\text{CdGe}_2\text{S}_6$  на перерізі  $\text{Tl}_2\text{Ge}_2\text{S}_5-\text{CdS}$  та  $\text{Tl}_2\text{CdGe}_3\text{S}_8$  на перерізі  $\text{Tl}_2\text{CdGe}_2\text{S}_6-\text{GeS}_2$ .

Для підтвердження атомного складу елементів полікристалічний зразок  $\text{Tl}_2\text{CdGe}_2\text{S}_6$  дослідили методом СЕМ в поєднанні з ЕДС (рис. 4.1).

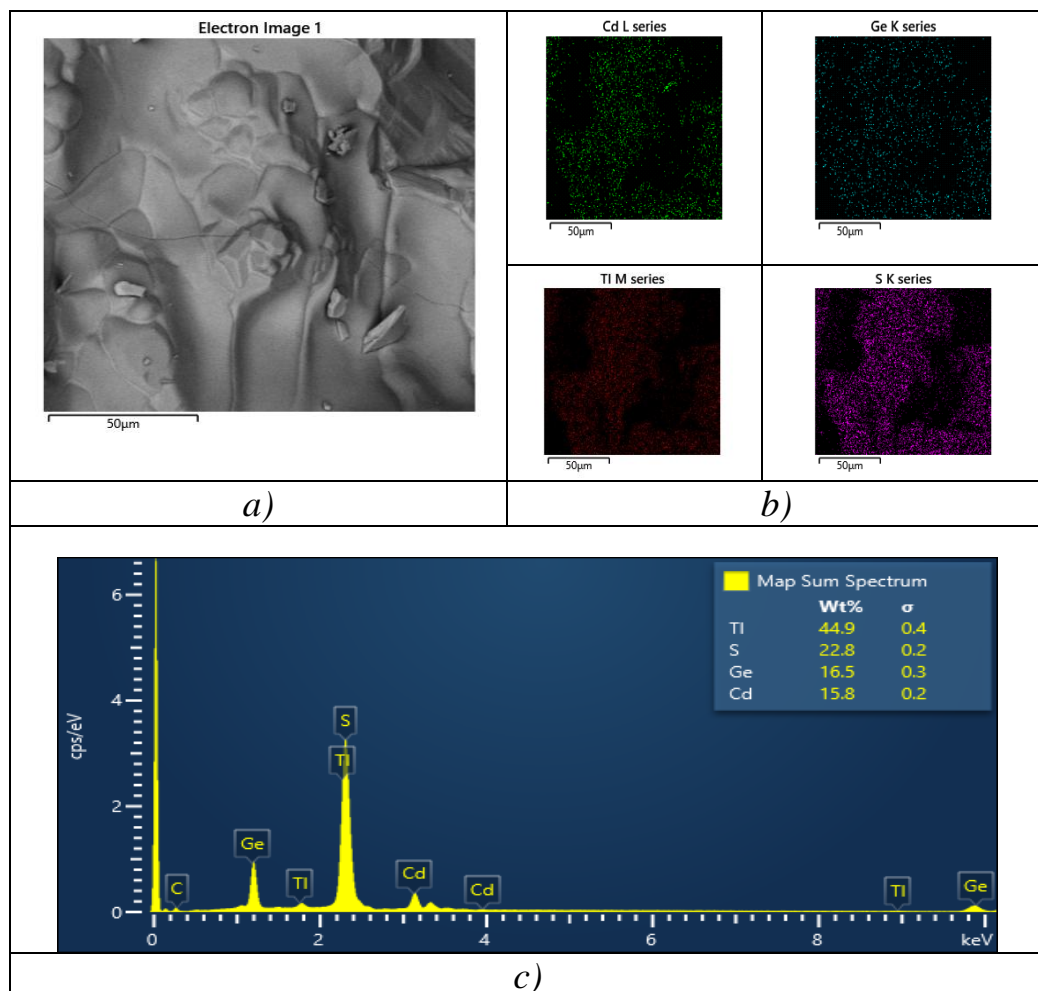


Рис. 4.1. Результати СЕМ/ЕДС для сполуки  $\text{Tl}_2\text{CdGe}_2\text{S}_6$  (ваг. %): мікрофото поверхні зразка (a), результати мапування (b), елементний склад (c)



Збільшене фото поверхні показано на рис. 4.1 *a*. Результати якісного аналізу (SEM) показані на рис. 4.1 *b* (поелементне мапування). Результати кількісного аналізу (EDC) показані на рис. 4.1 *c*. Усереднений склад сполуки відповідає формулі  $\text{Tl}_2\text{Cd}_{1.27}\text{Ge}_{2.15}\text{S}_{6.45}$ , що близько до цілочислових значень складу 2:1:2:6.

#### 4.1.1. Ізотермічний переріз системи $\text{Tl}_2\text{S}-\text{CdS}-\text{GeS}_2$ при 570 К

Ізотермічний переріз системи  $\text{Tl}_2\text{S}-\text{CdS}-\text{GeS}_2$  при 570 К зображено на рис. 4.2. Він характеризується наявністю дев'яти однофазних полів. Вони відповідають  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ,  $\delta$ ,  $\epsilon$ ,  $\eta$ ,  $\zeta$ ,  $\sigma$ ,  $\theta$ -твердим розчинам на основі  $\text{Tl}_2\text{S}$ ,  $\text{CdS}$ ,  $\text{GeS}_2$ ,  $\text{Tl}_4\text{GeS}_4$ ,  $\text{Tl}_2\text{GeS}_3$ ,  $\text{Tl}_2\text{Ge}_2\text{S}_5$ ,  $\text{Cd}_4\text{GeS}_6$ ,  $\text{Tl}_2\text{CdGe}_2\text{S}_6$  та  $\text{Tl}_2\text{CdGe}_3\text{S}_8$ .

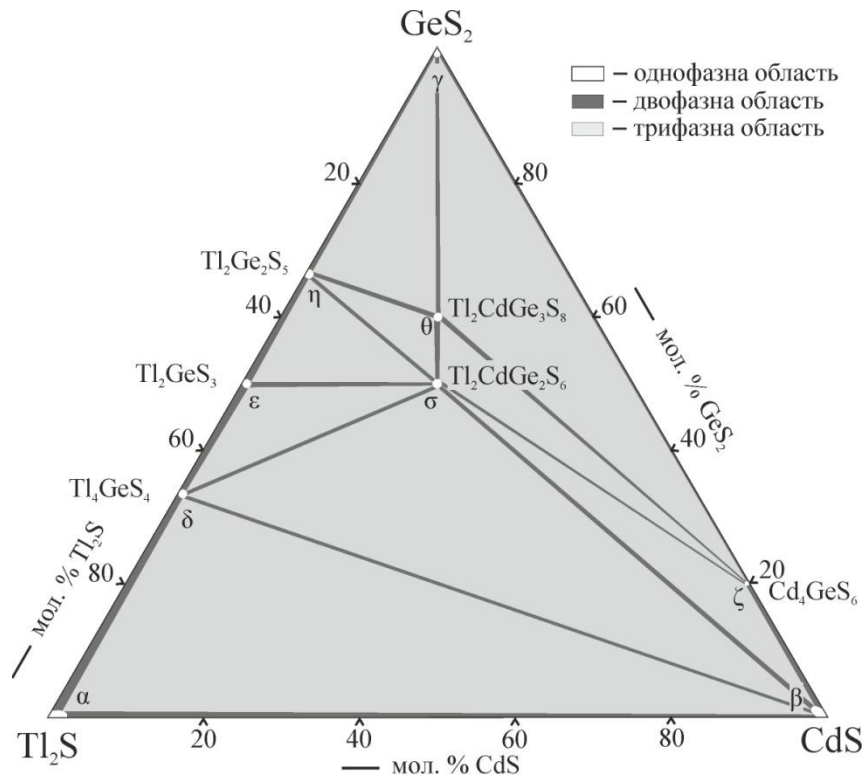


Рис. 4.2. Ізотермічний переріз системи  $\text{Tl}_2\text{S}-\text{CdS}-\text{GeS}_2$  при 570 К

Однофазні поля розділені сімнадцятьма двофазними ( $\alpha$ - $\text{Tl}_2\text{S}$ - $\beta$ - $\text{CdS}$ ,  $\alpha$ - $\text{Tl}_2\text{S}$ - $\delta$ - $\text{Tl}_4\text{GeS}_4$ ,  $\delta$ - $\text{Tl}_4\text{GeS}_4$ - $\epsilon$ - $\text{Tl}_2\text{GeS}_3$ ,  $\epsilon$ - $\text{Tl}_2\text{GeS}_3$ - $\eta$ - $\text{Tl}_2\text{Ge}_2\text{S}_5$ ,  $\eta$ - $\text{Tl}_2\text{Ge}_2\text{S}_5$ - $\gamma$ - $\text{GeS}_2$ ,  $\gamma$ - $\text{GeS}_2$ - $\zeta$ - $\text{Cd}_4\text{GeS}_6$ ,  $\zeta$ - $\text{Cd}_4\text{GeS}_6$ - $\beta$ - $\text{CdS}$ ,  $\delta$ - $\text{Tl}_4\text{GeS}_4$ - $\beta$ - $\text{CdS}$ ,  $\delta$ - $\text{Tl}_4\text{GeS}_4$ - $\sigma$ - $\text{Tl}_2\text{CdGe}_2\text{S}_6$ ,  $\epsilon$ - $\text{Tl}_2\text{GeS}_3$ - $\sigma$ - $\text{Tl}_2\text{CdGe}_2\text{S}_6$ ,  $\sigma$ - $\text{Tl}_2\text{CdGe}_2\text{S}_6$ - $\beta$ - $\text{CdS}$ ,  $\eta$ - $\text{Tl}_2\text{Ge}_2\text{S}_5$ - $\sigma$ - $\text{Tl}_2\text{CdGe}_2\text{S}_6$ ,  $\eta$ - $\text{Tl}_2\text{Ge}_2\text{S}_5$ - $\theta$ - $\text{Tl}_2\text{CdGe}_3\text{S}_8$ ,  $\theta$ - $\text{Tl}_2\text{CdGe}_3\text{S}_8$ - $\sigma$ - $\text{Tl}_2\text{CdGe}_2\text{S}_6$ ,  $\theta$ - $\text{Tl}_2\text{CdGe}_3\text{S}_8$ - $\zeta$ - $\text{Cd}_4\text{GeS}_6$ ,  $\sigma$ -

$\text{Tl}_2\text{CdGeS}_4$ – $\zeta$ - $\text{Cd}_4\text{GeS}_6$ ,  $\gamma$ - $\text{GeS}_2$ – $\theta$ - $\text{Tl}_2\text{CdGe}_3\text{S}_8$ ), які обмежені дев'ятьма трифазними ( $\alpha$ - $\text{Tl}_2\text{S}$ – $\beta$ - $\text{CdS}$ – $\delta$ - $\text{Tl}_4\text{GeS}_4$ ,  $\delta$ - $\text{Tl}_4\text{GeS}_4$ – $\beta$ - $\text{CdS}$ – $\sigma$ - $\text{Tl}_2\text{CdGeS}_4$ ,  $\delta$ - $\text{Tl}_4\text{GeS}_4$ – $\sigma$ - $\text{Tl}_2\text{CdGeS}_4$ – $\varepsilon$ - $\text{Tl}_2\text{GeS}_3$ ,  $\varepsilon$ - $\text{Tl}_2\text{GeS}_3$ – $\sigma$ - $\text{Tl}_2\text{CdGeS}_4$ – $\eta$ - $\text{Tl}_2\text{Ge}_2\text{S}_5$ ,  $\eta$ - $\text{Tl}_2\text{Ge}_2\text{S}_5$ – $\theta$ - $\text{Tl}_2\text{CdGe}_3\text{S}_8$ – $\sigma$ - $\text{Tl}_2\text{CdGeS}_4$ ,  $\eta$ - $\text{Tl}_2\text{Ge}_2\text{S}_5$ – $\theta$ - $\text{Tl}_2\text{CdGe}_3\text{S}_8$ – $\gamma$ - $\text{GeS}_2$ ,  $\gamma$ - $\text{GeS}_2$ – $\theta$ - $\text{Tl}_2\text{CdGe}_3\text{S}_8$ – $\zeta$ - $\text{Cd}_4\text{GeS}_6$ ,  $\sigma$ - $\text{Tl}_2\text{CdGeS}_4$ – $\theta$ - $\text{Tl}_2\text{CdGe}_3\text{S}_8$ – $\zeta$ - $\text{Cd}_4\text{GeS}_6$ ,  $\sigma$ - $\text{Tl}_2\text{CdGeS}_4$ – $\beta$ - $\text{CdS}$ – $\zeta$ - $\text{Cd}_4\text{GeS}_6$ ) полями. Розчинність на основі  $\text{CdS}$  становить до 5 мол. %, а на основі інших сполук – менше 3 мол. %.

#### 4.2. Система $\text{Tl}_2\text{S}$ – $\text{CdS}$ – $\text{SnS}_2$

В квазіпотрійній системі  $\text{Tl}_2\text{S}$ – $\text{CdS}$ – $\text{SnS}_2$  при 570 К підтверджено утворення бінарних  $\text{Tl}_2\text{S}$ ,  $\text{CdS}$ ,  $\text{SnS}_2$  та потрійних  $\text{Tl}_4\text{SnS}_4$ ,  $\text{Tl}_2\text{SnS}_3$ ,  $\text{Tl}_2\text{Sn}_2\text{S}_5$  сполук, що кристалізуються у *PIГ R3* [3] ( $\text{Tl}_2\text{S}$ ), *P6\_3mc* [7] ( $\text{CdS}$ ), *P-3m1* [7] ( $\text{SnS}_2$ ), *P2\_1/c* [80] ( $\text{Tl}_4\text{SnS}_4$ ), *C2/m* [79] ( $\text{Tl}_2\text{SnS}_3$ ), *C2/c* [78] ( $\text{Tl}_2\text{Sn}_2\text{S}_5$ ). Встановлено утворення нових тетрарних сполук:  $\text{Tl}_2\text{CdSn}_2\text{S}_6$ , склад якої підтверджено методом СЕМ в поєднанні з ЕДС (рис. 4.3) та  $\text{Tl}_2\text{CdSn}_3\text{S}_8$ .

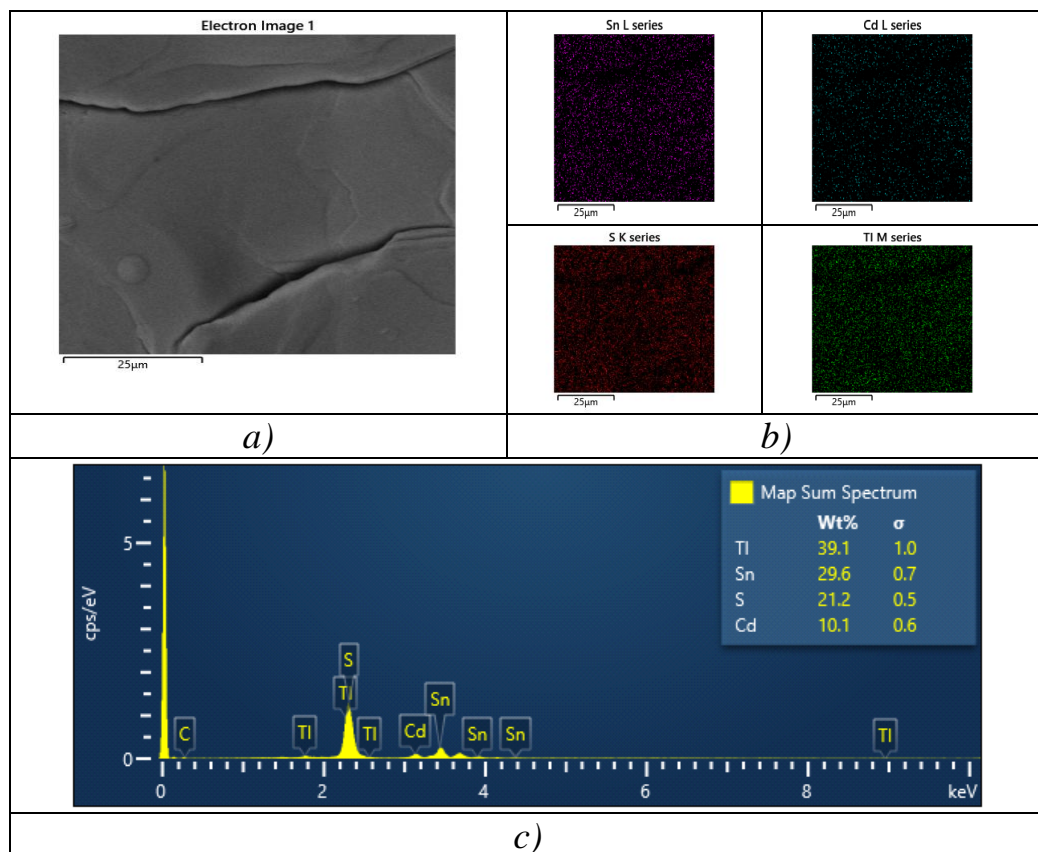


Рис. 4.3. Результати СЕМ/ЕДС для сполуки  $\text{Tl}_2\text{CdSn}_2\text{S}_6$  (ваг. %): мікрофото поверхні зразка (а), результати мапування (б), елементний склад (с)

Мікрофотографія поверхні сплаву, що відповідає сполуці  $\text{Tl}_2\text{CdSn}_2\text{S}_6$  представлена на рис. 4.3 *a*. Результати якісного аналізу (СЕМ) показані на рис. 4.3 *b* (поелементне мапування). Результати кількісного аналізу (ЕДС) показані на рис. 4.3 *c*. Усереднений результат дослідження складу сполуки  $\text{Tl}_2\text{CdSn}_2\text{S}_6$  виражається складом  $\text{Tl}_{2.1}\text{Cd}_1\text{Sn}_{2.5}\text{S}_{6.6}$ , що є близьким до вихідного.

#### 4.2.1. Ізотермічний переріз системи $\text{Tl}_2\text{S}-\text{CdS}-\text{SnS}_2$ при 570 К

Ізотермічний переріз системи  $\text{Tl}_2\text{S}-\text{CdS}-\text{SnS}_2$  при 570 К зображено на рис. 4.4. Він характеризується наявністю восьми однофазних полів. Вони відповідають  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ,  $\delta$ ,  $\varepsilon$ ,  $\eta$ ,  $\sigma$  та  $\theta$ -твердим розчинам на основі  $\text{Tl}_2\text{S}$ ,  $\text{CdS}$ ,  $\text{SnS}_2$ ,  $\text{Tl}_4\text{SnS}_4$ ,  $\text{Tl}_2\text{SnS}_3$ ,  $\text{Tl}_2\text{Sn}_2\text{S}_5$ ,  $\text{Tl}_2\text{CdSn}_2\text{S}_6$  та  $\text{Tl}_2\text{CdSn}_3\text{S}_8$ .

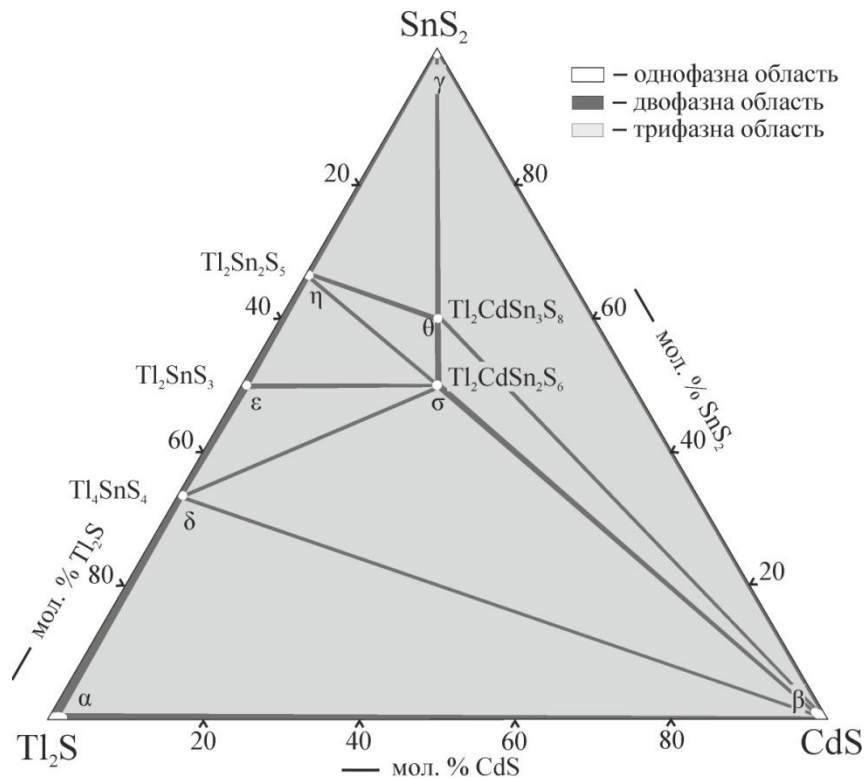


Рис. 4.4. Ізотермічний переріз системи  $\text{Tl}_2\text{S}-\text{CdS}-\text{GeS}_2$  при 570 К

Однофазні поля розділені п'ятнадцятьма двофазними рівновагами ( $\alpha$ - $\text{Tl}_2\text{S}-\beta$ - $\text{CdS}$ ,  $\alpha$ - $\text{Tl}_2\text{S}-\delta$ - $\text{Tl}_4\text{SnS}_4$ ,  $\delta$ - $\text{Tl}_4\text{SnS}_4-\varepsilon$ - $\text{Tl}_2\text{GeS}_3$ ,  $\varepsilon$ - $\text{Tl}_2\text{SnS}_3-\eta$ - $\text{Tl}_2\text{Sn}_2\text{S}_5$ ,  $\eta$ - $\text{Tl}_2\text{Sn}_2\text{S}_5-\gamma$ - $\text{SnS}_2$ ,  $\gamma$ - $\text{SnS}_2-\beta$ - $\text{CdS}$ ,  $\delta$ - $\text{Tl}_4\text{SnS}_4-\beta$ - $\text{CdS}$ ,  $\delta$ - $\text{Tl}_4\text{SnS}_4-\sigma$ - $\text{Tl}_2\text{CdSn}_2\text{S}_6$ ,  $\varepsilon$ - $\text{Tl}_2\text{SnS}_3-\sigma$ - $\text{Tl}_2\text{CdSn}_2\text{S}_6$ ,  $\sigma$ - $\text{Tl}_2\text{CdSn}_2\text{S}_6-\beta$ - $\text{CdS}$ ,  $\eta$ - $\text{Tl}_2\text{Sn}_2\text{S}_5-\sigma$ - $\text{Tl}_2\text{CdSn}_2\text{S}_6$ ,  $\eta$ - $\text{Tl}_2\text{Sn}_2\text{S}_5-\theta$ -

$Tl_2CdSn_3S_8$ ,  $\theta-Tl_2CdSn_3S_8-\sigma-Tl_2CdSnS_4$ ,  $\gamma-SnS_2-\theta-Tl_2CdSn_3S_8$ ,  $\theta-Tl_2CdSn_3S_8-\beta-CdS$ ), які обмежують вісімом трифазних ( $\alpha-Tl_2S-\beta-CdS-\delta-Tl_4SnS_4$ ,  $\delta-Tl_4SnS_4-\beta-CdS-\sigma-Tl_2CdSnS_4$ ,  $\delta-Tl_4SnS_4-\sigma-Tl_2CdSnS_4-\varepsilon-Tl_2SnS_3$ ,  $\varepsilon-Tl_2SnS_3-\sigma-Tl_2CdSnS_4-\eta-Tl_2Sn_2S_5$ ,  $\eta-Tl_2Sn_2S_5-\theta-Tl_2CdSn_3S_8-\sigma-Tl_2CdSnS_4$ ,  $\eta-Tl_2Sn_2S_5-\theta-Tl_2CdSn_3S_8-\gamma-SnS_2$ ,  $\gamma-SnS_2-\theta-Tl_2CdSn_3S_8-\beta-CdS$ ,  $\sigma-Tl_2CdSnS_4-\theta-Tl_2CdSn_3S_8-\beta-CdS$ ) полів.

Розчинність на основі CdS становить до 5 мол. %, а на основі інших сполук – менше 3 мол. %.

### 4.3. Система $Tl_2Se-ZnSe-GeSe_2$

#### 4.3.1. Переріз $Tl_2Se-ZnSe$

Побудовано діаграму стану перерізу  $Tl_2Se-ZnSe$  [145], що належить до перитектичного типу ( $L_p+\beta\rightleftharpoons\alpha$ ). Результати РФА представлені на рис. 4.5, а діаграма стану на рис. 4.6. Координати перитектичної точки становлять 33 мол. % ZnSe, 710 К. Після 50 мол. % ZnSe у зоні ліквідусу немає ефектів ДТА, тому ліквідус встановлювали екстраполяцією лінії до літературної температури плавлення ZnSe (1793 К [20]).

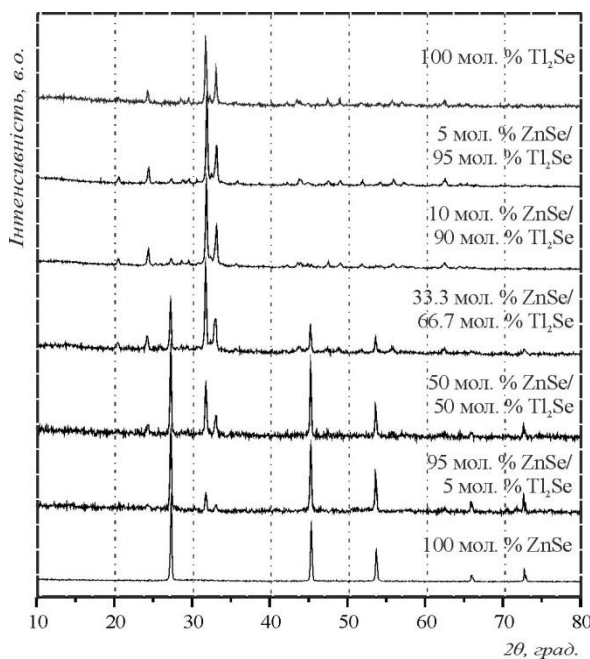


Рис. 4.5. Дифрактограми зразків системи  $Tl_2Se-ZnSe$

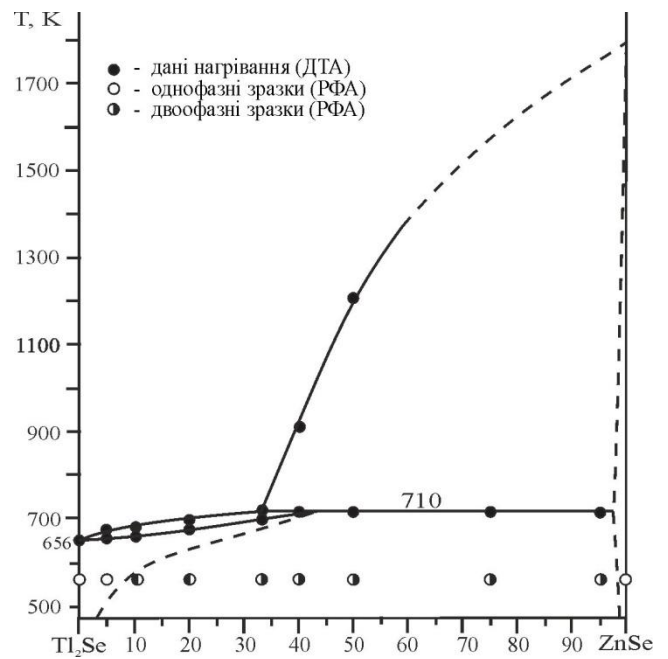


Рис. 4.6. Діаграма стану системи  $Tl_2Se-ZnSe$  [145]

Розчинність твердих розчинів на основі  $Tl_2Se$  ( $\alpha$ ), що ідентифіковані у ПГ  $P4/ncc$  [15] та на основі  $ZnSe$  ( $\beta$ ) (ПГ  $F-43m$  [7]) становлять 8 мол. %  $ZnSe$  та до 3 мол. %  $Tl_2Se$  при 570 К.

#### 4.3.2. Переріз $Tl_4GeSe_4-ZnSe$

Побудовано діаграму стану перерізу  $Tl_4GeSe_4-ZnSe$  (рис. 4.7), яка є евтектичного типу. Криві ліквідусу первинної кристалізації твердих розчинів на основі  $Tl_4GeSe_4$  ( $\delta$ ) та  $ZnSe$  ( $\beta$ ) перетинаються в евтектичній точці, координати якої становлять 7 мол. %  $ZnSe$ , 618 К.

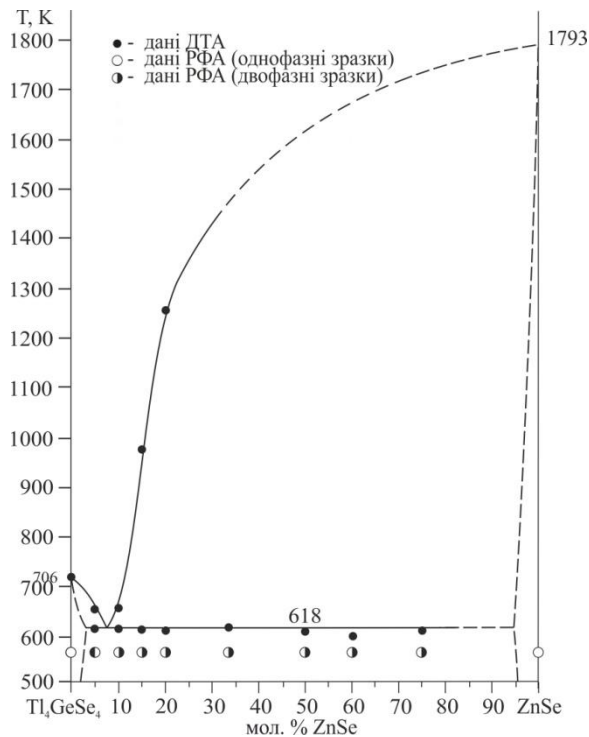


Рис. 4.7. Діаграма стану системи  $Tl_4GeSe_4-ZnSe$

Розчинність на основі вихідних компонентів незначна.

#### 4.3.3. Переріз $Tl_2GeSe_3-ZnSe$

Методами РФА та ДТА побудовано діаграму стану квазібінарної системи  $Tl_2GeSe_3-ZnSe$  (рис. 4.8), для якої характерний евтектичний тип взаємодії. Криві ліквідусу, що відповідають первинній кристалізації  $\epsilon$ - та  $\beta$ -твердих розчинів на основі  $Tl_2GeSe_3$  та  $ZnSe$  перетинаються в евтектичній точці,

координати якої становлять 7 мол. % ZnSe, 681 К. При дослідженні рівноваг системи не виявлено утворення проміжних тетраарних фаз.

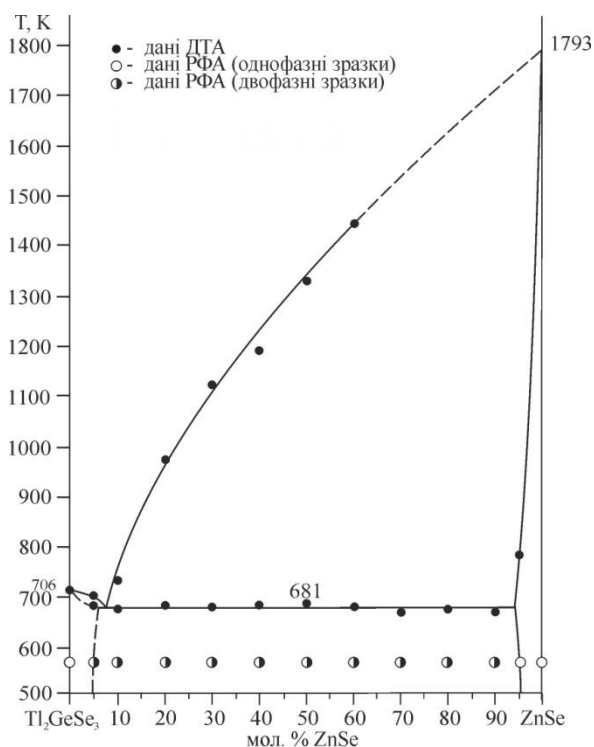


Рис. 4.8. Діаграма стану системи  $\text{Tl}_2\text{GeSe}_3\text{-ZnSe}$

Розчинність на основі ZnSe становить до 5 мол. % [151].

#### 4.3.4. Ізотермічний переріз системи $\text{Tl}_2\text{Se-ZnSe-GeSe}_2$ при 570 К

Ізотермічний переріз системи  $\text{Tl}_2\text{Se-ZnSe-GeSe}_2$  при 570 К зображено на рис. 4.9. Встановлено утворення нової тетраарної сполуки  $\text{Tl}_2\text{ZnGe}_3\text{Se}_8$ , що утворюється по перерізу " $\text{Tl}_2\text{ZnSe}_2$ "- $\text{GeSe}_2$  при співвідношенні граничних компонентів 3:1.

Ізотермічний переріз системи  $\text{Tl}_2\text{Se-ZnSe-GeSe}_2$  при 570 К характеризується існуванням семи однофазних полів. Вони відповідають  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ,  $\delta$ ,  $\epsilon$ ,  $\eta$ ,  $\theta$ -твердим розчинам на основі  $\text{Tl}_2\text{Se}$ , ZnSe,  $\text{GeSe}_2$ ,  $\text{Tl}_4\text{GeSe}_4$ ,  $\text{Tl}_2\text{GeSe}_3$ ,  $\text{Tl}_2\text{Ge}_2\text{Se}_5$  та  $\text{Tl}_2\text{ZnGe}_3\text{Se}_8$ . Однофазні поля розділені дванадцятьма двофазними ( $\alpha$ - $\text{Tl}_2\text{Se}$ - $\beta$ -ZnSe,  $\alpha$ - $\text{Tl}_2\text{Se}$ - $\delta$ - $\text{Tl}_4\text{GeSe}_4$ ,  $\delta$ - $\text{Tl}_4\text{GeSe}_4$ - $\epsilon$ - $\text{Tl}_2\text{GeSe}_3$ ,  $\epsilon$ - $\text{Tl}_2\text{GeSe}_3$ - $\eta$ - $\text{Tl}_2\text{Ge}_2\text{Se}_5$ ,  $\eta$ - $\text{Tl}_2\text{Ge}_2\text{Se}_5$ - $\gamma$ - $\text{GeSe}_2$ ,  $\gamma$ - $\text{GeSe}_2$ - $\beta$ -ZnSe,  $\delta$ - $\text{Tl}_4\text{GeSe}_4$ - $\beta$ -ZnSe,  $\epsilon$ - $\text{Tl}_2\text{GeSe}_3$ -

$\beta$ -ZnSe,  $\varepsilon$ -Tl<sub>2</sub>GeSe<sub>3</sub>- $\theta$ -Tl<sub>2</sub>CdGe<sub>3</sub>Se<sub>8</sub>,  $\theta$ -Tl<sub>2</sub>CdGe<sub>3</sub>Se<sub>8</sub>- $\beta$ -ZnSe,  $\eta$ -Tl<sub>2</sub>Ge<sub>2</sub>Se<sub>5</sub>- $\theta$ -Tl<sub>2</sub>CdGe<sub>3</sub>Se<sub>8</sub>,  $\gamma$ -GeSe<sub>2</sub>- $\theta$ -Tl<sub>2</sub>CdGe<sub>3</sub>Se<sub>8</sub>).

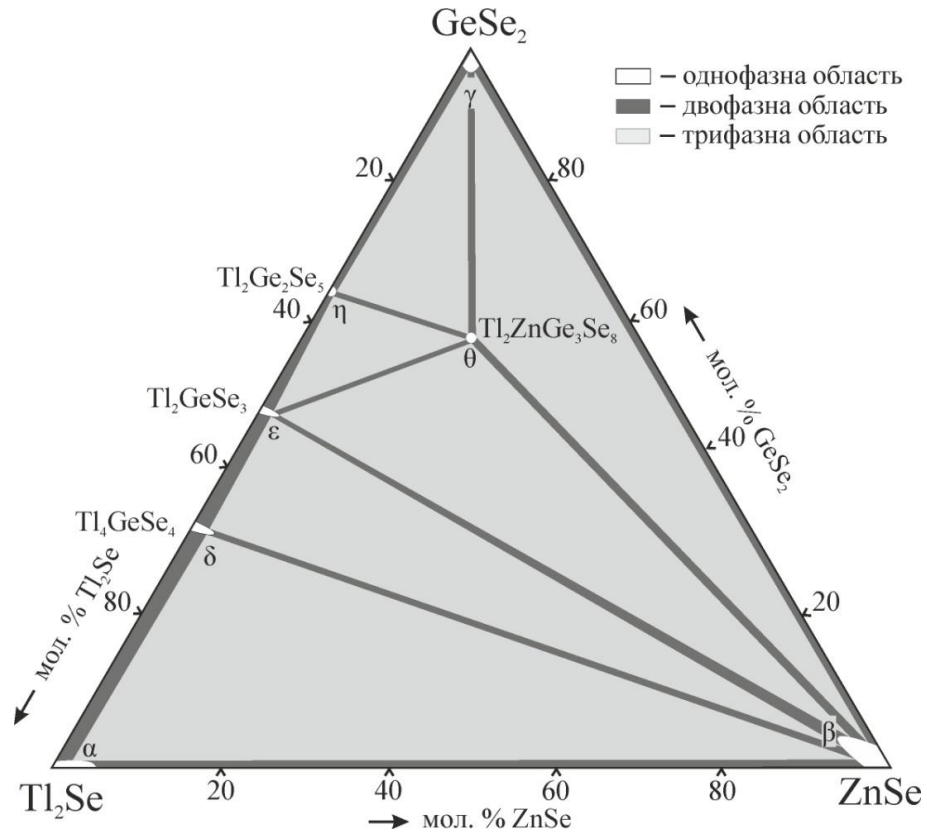


Рис. 4.9. Ізотермічний переріз системи Tl<sub>2</sub>Se–ZnSe–GeSe<sub>2</sub> при 570 К

Двофазні поля обмежені шістьма трифазними ( $\alpha$ -Tl<sub>2</sub>Se- $\beta$ -ZnSe- $\delta$ -Tl<sub>4</sub>GeSe<sub>4</sub>,  $\delta$ -Tl<sub>4</sub>GeSe<sub>4</sub>- $\beta$ -ZnSe- $\varepsilon$ -Tl<sub>2</sub>GeSe<sub>3</sub>,  $\varepsilon$ -Tl<sub>2</sub>GeSe<sub>3</sub>- $\beta$ -ZnSe- $\theta$ -Tl<sub>2</sub>CdGe<sub>3</sub>Se<sub>8</sub>,  $\varepsilon$ -Tl<sub>2</sub>GeSe<sub>3</sub>- $\theta$ -Tl<sub>2</sub>CdGe<sub>3</sub>Se<sub>8</sub>- $\eta$ -Tl<sub>2</sub>Ge<sub>2</sub>Se<sub>5</sub>,  $\eta$ -Tl<sub>2</sub>Ge<sub>2</sub>Se<sub>5</sub>- $\theta$ -Tl<sub>2</sub>CdGe<sub>3</sub>Se<sub>8</sub>- $\gamma$ -GeSe<sub>2</sub>,  $\gamma$ -GeSe<sub>2</sub>- $\theta$ -Tl<sub>2</sub>CdGe<sub>3</sub>Se<sub>8</sub>- $\beta$ -ZnSe) полями. Розчинність  $\alpha$ -твердих розчинів на основі Tl<sub>2</sub>Se становить до 8 мол. %, на основі ZnSe – до 5 мол. %, на основі інших сполук незначна.

#### 4.4. Система Tl<sub>2</sub>Se–ZnSe–SnSe<sub>2</sub>

##### 4.4.1. Переріз Tl<sub>4</sub>SnSe<sub>4</sub>–ZnSe

Побудовано діаграму стану квазібінарної системи Tl<sub>4</sub>SnSe<sub>4</sub>–ZnSe (рис. 4.10), для якої характерний евтектичний тип проходження рівноваг. Дві криві ліквідусу, що відповідають первинній кристалізації  $\delta$ - та  $\beta$ -твердих

розчинів на основі  $Tl_4SnSe_4$  та  $ZnSe$ , перетинаються в евтектичній точці, координати якої становлять 11 мол. %  $ZnSe$ , 676 К.

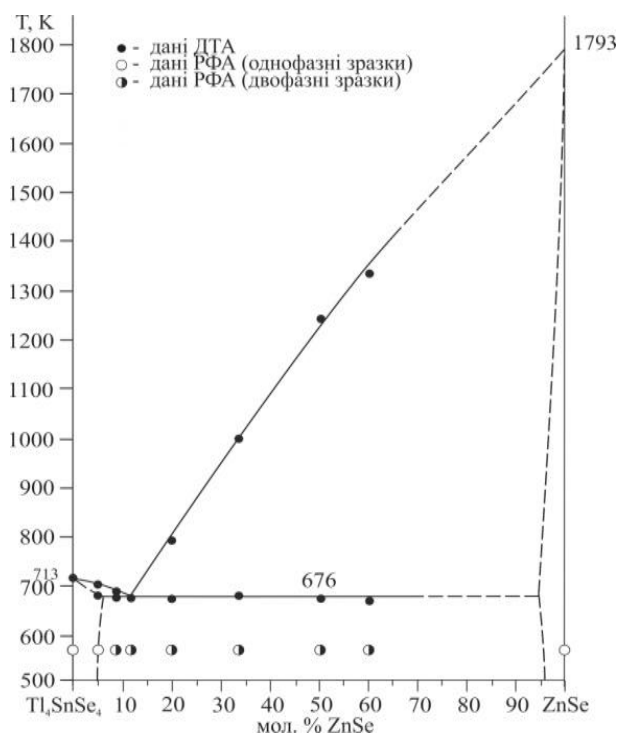


Рис. 4.10. Діаграма стану системи  $Tl_4SnSe_4$ – $ZnSe$

Розчинність на основі вихідних компонентів системи становить до 5 мол. %.

#### 4.4.2. Переріз $Tl_2SnSe_3$ – $ZnSe$

Методами РФА та ДТА побудовано діаграму стану квазібінарної системи  $Tl_2SnSe_3$ – $ZnSe$  (рис. 4.11), що характеризується утворенням тетравної сполуки складу  $Tl_2ZnSnSe_4$  за перитектичною реакцією  $L_p + \beta\text{-}ZnSe \leftrightarrow \sigma\text{-}Tl_2ZnSnSe_4$  з координатами перитектичної точки 18 мол. %  $ZnSe$ , 674 К. Дві криві ліквідусу, що відповідають первинній кристалізації  $\epsilon$ - та  $\sigma$ -твердих розчинів на основі  $Tl_2SnSe_3$  та  $Tl_2ZnSnSe_4$  відповідно перетинаються в евтектичній точці, координати якої становлять 15 мол. %  $ZnSe$ , 602 К.



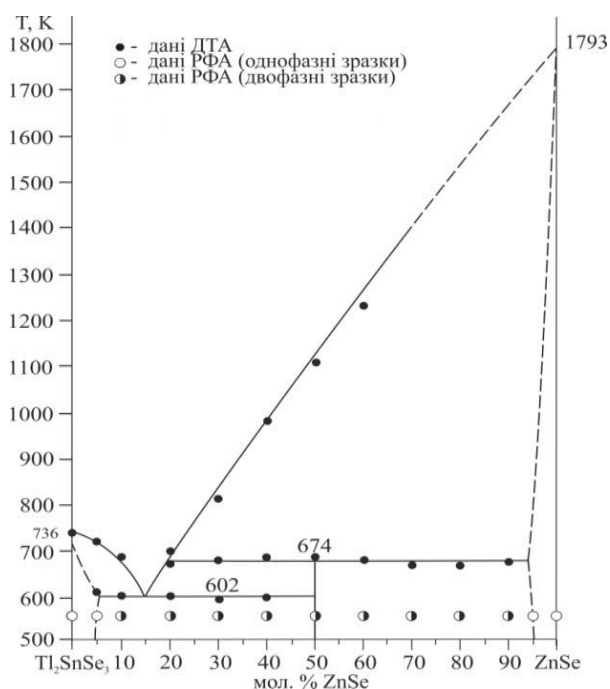


Рис. 4.11. Діаграма стану системи  $\text{Tl}_2\text{SnSe}_3\text{--ZnSe}$

Розчинність  $\epsilon$ - та  $\beta$ -твердих розчинів на основі  $\text{Tl}_2\text{SnSe}_3$  та  $\text{ZnSe}$  становить до 5 мол [151].

#### 4.4.3. Ізотермічний переріз системи $\text{Tl}_2\text{Se--ZnSe--SnSe}_2$ при 570 К

Ізотермічний переріз системи  $\text{Tl}_2\text{Se--ZnSe--SnSe}_2$  при 570 К зображено на рис. 4.12. Встановлено утворення нової тетравної сполуки  $\text{Tl}_2\text{ZnSnSe}_4$ , що утворюється по перерізу  $\text{Tl}_2\text{SnSe}_3\text{--ZnSe}$  при мольному співвідношенні компонентів 1:1.

Ізотермічний переріз системи  $\text{Tl}_2\text{Se--ZnSe--SnSe}_2$  при 570 К характеризується існуванням шести однофазних полів. Вони відповідають  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ,  $\delta$ ,  $\epsilon$  та  $\sigma$ -твердим розчинам на основі  $\text{Tl}_2\text{Se}$ ,  $\text{ZnSe}$ ,  $\text{SnSe}_2$ ,  $\text{Tl}_4\text{SnSe}_4$ ,  $\text{Tl}_2\text{SnSe}_3$  та  $\text{Tl}_2\text{ZnSnSe}_4$ . Однофазні поля розділені десятьма двофазними ( $\alpha\text{-Tl}_2\text{Se--}\beta\text{-ZnSe}$ ,  $\alpha\text{-Tl}_2\text{Se--}\delta\text{-Tl}_4\text{SnSe}_4$ ,  $\delta\text{-Tl}_4\text{SnSe}_4\text{-}\epsilon\text{-Tl}_2\text{SnSe}_3$ ,  $\epsilon\text{-Tl}_2\text{SnSe}_3\text{-}\gamma\text{-SnSe}_2$ ,  $\gamma\text{-SnSe}_2\text{-}\beta\text{-ZnSe}$ ,  $\gamma\text{-SnSe}_2\text{-}\sigma\text{-Tl}_2\text{ZnSnSe}_4$ ,  $\epsilon\text{-Tl}_2\text{SnSe}_3\text{-}\sigma\text{-Tl}_2\text{ZnSnSe}_4$ ,  $\delta\text{-Tl}_4\text{SnSe}_4\text{-}\sigma\text{-Tl}_2\text{ZnSnSe}_4$ ,  $\sigma\text{-Tl}_2\text{ZnSnSe}_4\text{-}\beta\text{-ZnSe}$ ,  $\delta\text{-Tl}_4\text{SnSe}_4\text{-}\beta\text{-ZnSe}$ ), які обмежені п'ятьма трифазними ( $\alpha\text{-Tl}_2\text{Se--}\beta\text{-ZnSe--}\delta\text{-Tl}_4\text{SnSe}_4$ ,  $\delta\text{-Tl}_4\text{SnSe}_4\text{-}\beta\text{-ZnSe--}\sigma\text{-Tl}_2\text{ZnSnSe}_4$ ,  $\delta\text{-Tl}_4\text{SnSe}_4\text{-}\sigma\text{-Tl}_2\text{ZnSnSe}_4\text{-}\epsilon\text{-Tl}_2\text{SnSe}_3$ ,  $\epsilon\text{-Tl}_2\text{SnSe}_3\text{-}\sigma\text{-Tl}_2\text{ZnSnSe}_4\text{-}\gamma\text{-SnSe}_2$  та  $\sigma\text{-Tl}_2\text{ZnSnSe}_4\text{-}\gamma\text{-}$

SnSe<sub>2</sub>-β-ZnSe) полями. Розчинність α-твердих розчинів на основі Tl<sub>2</sub>Se становить до 8 мол. %, на основі інших сполук – до 5 мол. %.

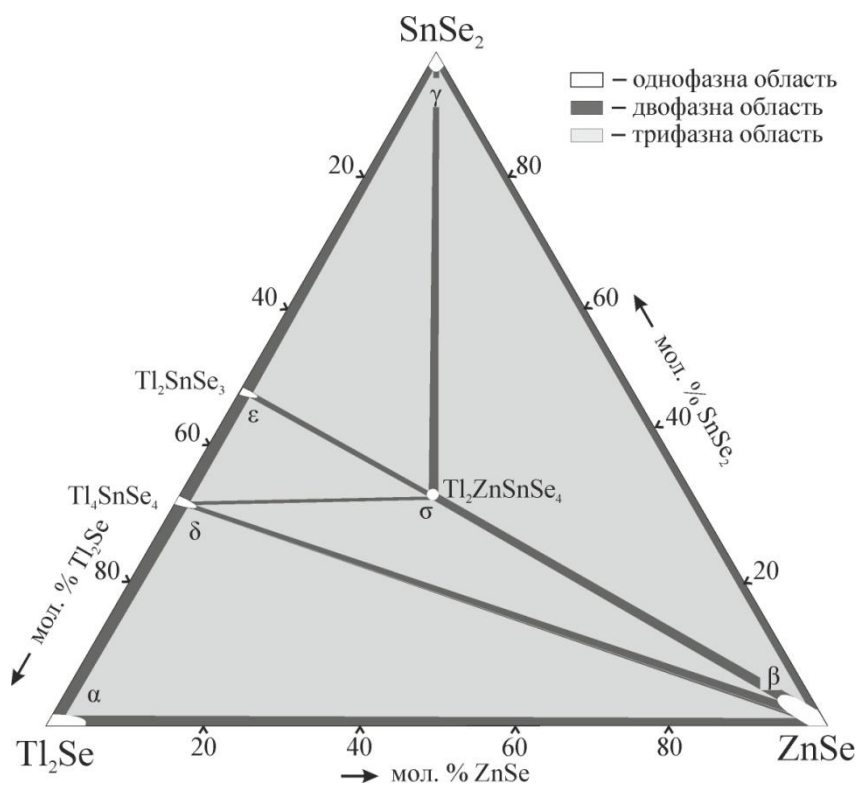


Рис. 4.12. Ізотермічний переріз системи Tl<sub>2</sub>Se–ZnSe–SnSe<sub>2</sub> при 570 К

#### 4.5. Системи Tl<sub>2</sub>Te–CdTe–SiTe<sub>2</sub>

У підрозділі наведено результати дослідження рівноваг по перерізах Tl<sub>2</sub>Te–SiTe<sub>2</sub> та Tl<sub>2</sub>SiTe<sub>3</sub>–CdTe, що є квазібінарними у системі Tl<sub>2</sub>Te–CdTe–SiTe<sub>2</sub>.

##### 4.5.1. Переріз Tl<sub>2</sub>Te– SiTe<sub>2</sub>

Для встановлення можливості існування сполуки Tl<sub>2</sub>SiTe<sub>3</sub> досліджено переріз Tl<sub>2</sub>Te–SiTe<sub>2</sub> [152]. Підтверджено існування бінарних телуридів Tl<sub>2</sub>Te, SiTe<sub>2</sub> та виявлено чотири нових набори відбить на дифрактограмах, що відповідають сполукам складів Tl<sub>18</sub>SiTe<sub>11</sub>, Tl<sub>4</sub>SiTe<sub>4</sub>, Tl<sub>2</sub>SiTe<sub>3</sub>, Tl<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>Te<sub>5</sub>.

Для зразка складу Tl<sub>18</sub>SiTe<sub>11</sub>, представлені результати вивчення складу методом СЕМ в поєднанні з методом ЕДС. На рис. 4.13 а – зображено

мікрофото поверхні зразка, що використовувався для проведення кількісного аналізу. На рис. 4.13 *b* – показано результати поелементного та загального мапування. На рис. 4.13 *c* наведено результати дослідження елементного співвідношення зразка з вихідним складом  $\text{Tl}_{18}\text{SiTe}_{11}$ . Усередненим результатом дослідження є склад  $\text{Tl}_{18}\text{Si}_{1.09}\text{Te}_{11.06}$ , що дуже добре узгоджується з відношенням атомів як 18:1:11.

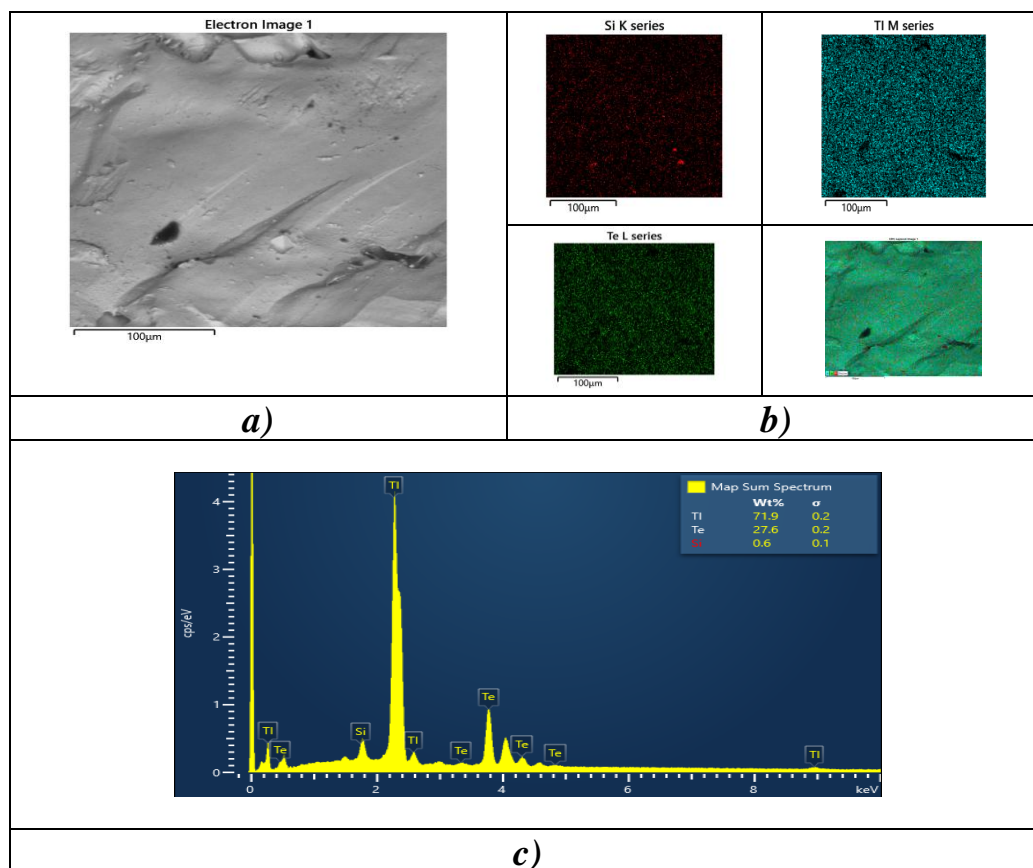


Рис. 4.13. Результати СЕМ/ЕДС для сполуки  $\text{Tl}_2\text{CdSn}_2\text{S}_6$  (ваг. %): мікрофото поверхні зразка (*a*), результати мапування (*b*), елементний склад (*c*)

Побудована діаграма стану перерізу  $\text{Tl}_2\text{Te}-\text{SiTe}_2$  (рис. 4.14) є квазібінарною системою. Її ліквідус представлений сімома кривими первинної кристалізації сполук  $\text{Tl}_2\text{Te}$ ,  $\text{Tl}_{18}\text{SiTe}_{11}$ ,  $\text{Tl}_4\text{SiTe}_4$ ,  $\text{Tl}_{18}\text{SiTe}_{11}$ , НТМ- $\text{Tl}_2\text{SiTe}_3$ , ВТМ- $\text{Tl}_2\text{SiTe}_3$ ,  $\text{Tl}_2\text{Si}_2\text{Te}_5$  та  $\text{SiTe}_2$ . Дані криві з'єднуються між собою в точках плавлення евтектик, перитектик та проміжних сполук. Для зразка складу 50 мол. %  $\text{SiTe}_2$  наявні два ендотермічні ефекти, що відповідають конгруентному

плавленню  $\text{Tl}_2\text{SiTe}_3$  при 618 К та фазовому переходу  $\text{VTM} \leftrightarrow \text{HTM}$  сполуки  $\text{Tl}_2\text{SiTe}_3$  при 567 К.

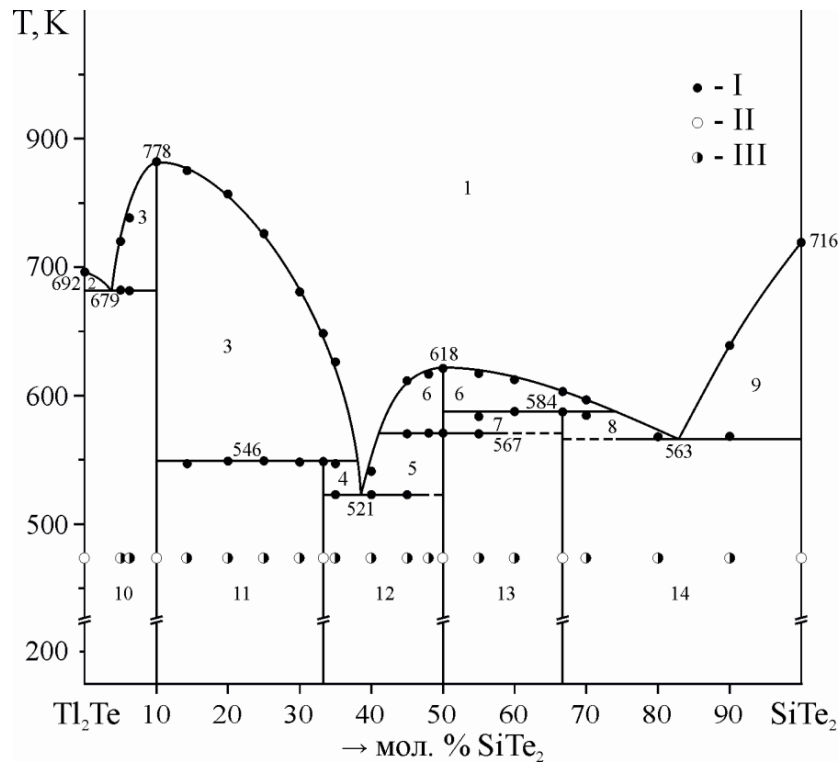


Рис. 4.14. Діаграма стану системи  $\text{Tl}_2\text{Te} - \text{SiTe}_2$  [152]

(I – результати ДТА; II – однофазні зразки РФА, III – двофазні зразки РФА:  
 1 – L; 2 – L +  $\text{Tl}_2\text{Te}$ ; 3 – L +  $\text{Tl}_{18}\text{SiTe}_{11}$ ; 4 – L +  $\text{Tl}_4\text{SiTe}_4$ ; 5 – L +  $\text{HTM-Tl}_2\text{SiTe}_3$ ; 6 – L +  $\text{VTM-Tl}_2\text{SiTe}_3$ ; 7 –  $\text{VTM-Tl}_2\text{SiTe}_3 + \text{Tl}_2\text{Si}_2\text{Te}_5$ ; 8 – L +  $\text{Tl}_2\text{Si}_2\text{Te}_5$ ; 9 – L +  $\text{SiTe}_2$ ; 10 –  $\text{Tl}_2\text{Te} + \text{Tl}_{18}\text{SiTe}_{11}$ ; 11 –  $\text{Tl}_{18}\text{SiTe}_{11} + \text{Tl}_4\text{SiTe}_4$ ; 12 –  $\text{Tl}_4\text{SiTe}_4 + \text{HTM-Tl}_2\text{SiTe}_3$ ; 13 –  $\text{HTM-Tl}_2\text{SiTe}_3 + \text{Tl}_2\text{Si}_2\text{Te}_5$ ; 14 –  $\text{Tl}_2\text{Si}_2\text{Te}_5 + \text{SiTe}_2$ )

Три нонваріантних евтектичних процеси, що проходять в даній системі, відповідають реакціям:  $\text{Le}_1 \leftrightarrow \text{Tl}_2\text{Te} + \text{Tl}_{18}\text{SiTe}_{11}$  (4 мол. %  $\text{SiTe}_2$ , 679 К),  $\text{Le}_2 \leftrightarrow \text{Tl}_4\text{SiTe}_4 + \text{HTM-Tl}_2\text{SiTe}_3$  (38 мол. %  $\text{SiTe}_2$ , 521 К),  $\text{Le}_3 \leftrightarrow \text{Tl}_2\text{Si}_2\text{Te}_5 + \text{SiTe}_2$  (83 мол. %  $\text{SiTe}_2$ , 563 К).

Таким чином, при дослідженні перерізу  $\text{Tl}_2\text{Te}-\text{SiTe}_2$  було встановлено існування конгруентної сполуки  $\text{Tl}_2\text{SiTe}_3$  та ще трьох нових фаз, що відповідають складам  $\text{Tl}_{18}\text{SiTe}_{11}$ ,  $\text{Tl}_4\text{SiTe}_4$  та  $\text{Tl}_2\text{Si}_2\text{Te}_5$ .

#### 4.5.2. Переріз $\text{Tl}_2\text{SiTe}_3\text{--CdTe}$

Результати рентгенофазового аналізу системи “ $\text{Tl}_2\text{SiTe}_3$ ” – CdTe при 520 К представлені на рис. 4.15 [153]. Встановлено існування  $\gamma$ -твердого розчину на основі тетравної фази, протяжність якого змінюється в діапазоні концентрацій  $\text{Tl}_{2+x}\text{Cd}_{1-1.5x}\text{Si}_{1+x/2}\text{Te}_4$ , де  $x = 0.1$ . Графічне представлення зміни параметрів кристалічної ґратки зображено на рис. 4.16. Розчинність на основі CdTe становить менше 3 мол. %.

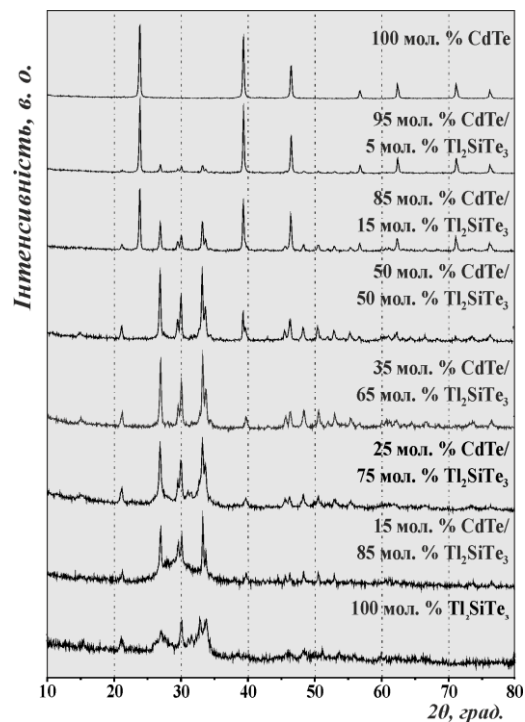


Рис. 4.15. Дифрактограми зразків системи  $\text{Tl}_2\text{SiTe}_3\text{--CdTe}$

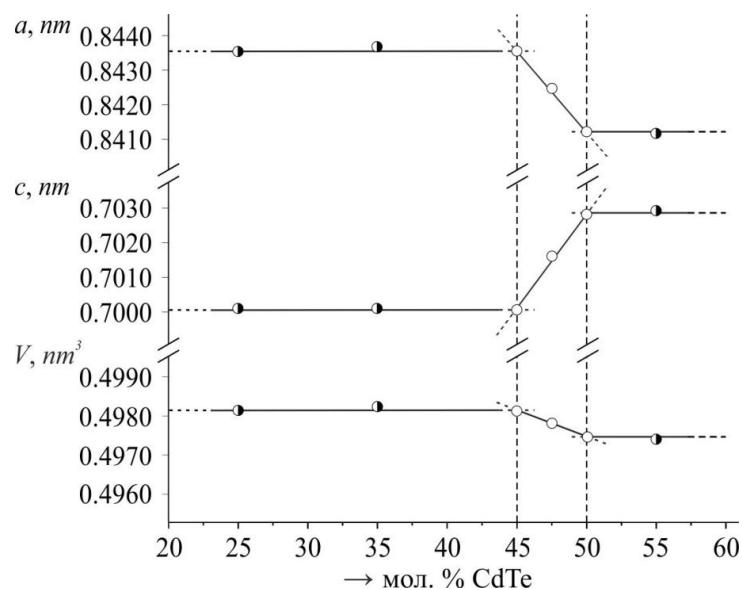


Рис. 4.16. Зміна параметрів ґратки зразків системи  $\text{Tl}_2\text{SiTe}_3\text{--CdTe}$

Побудовано діаграму стану системи “ $Tl_2SiTe_3$ ”– $CdTe$  (рис. 4.17). Дана система є квазібінарним перерізом у квазіпотрійній системі  $Tl_2Te$ – $CdTe$ – $SiTe_2$  з ліквідусом, що представлений трьома кривими первинної кристалізації: високотемпературної модифікації фази  $\delta$ - $Tl_2SiTe_3$ , ВТМ сполуки  $\alpha$ - $Tl_2CdSiTe_4$  та незначного твердого розчину на основі  $CdTe$  ( $\gamma$ ). Склад перитектичної точки визначений екстраполяцією трьох ліній до точки їх перетину і становить 32 мол. %  $CdTe$ .

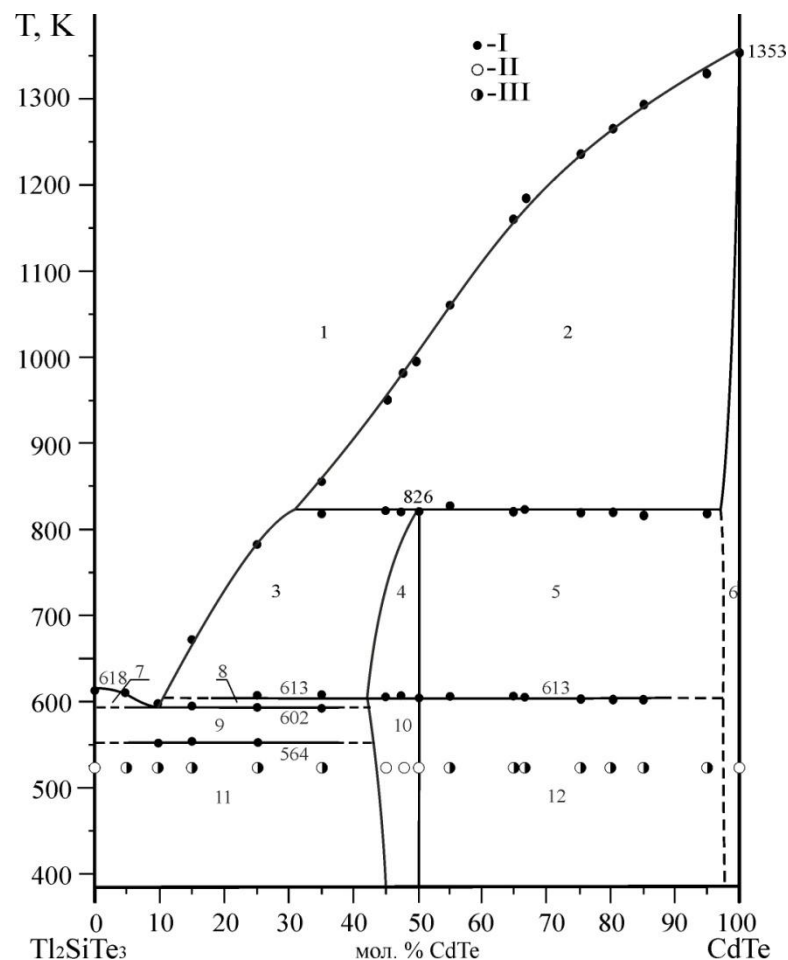


Рис. 4.17. Діаграма стану системи  $Tl_2SiTe_3 - CdTe$  [153]

(I – результати ДТА; II – однофазні зразки РФА, III – двофазні зразки РФА:

1 – L; 2 – L +  $\gamma$ - $CdTe$ ; 3 – L +  $\alpha$ - $Tl_2CdSiTe_4$ ; 4 –  $\alpha$ - $Tl_2CdSiTe_4$ ; 5 –  $\alpha$ - $Tl_2CdSiTe_4$  +  $\gamma$ - $CdTe$ ; 6 –  $\gamma$ - $CdTe$ ; 7 – L +  $\delta$ - $Tl_2SiTe_3$ ; 8 – L +  $\beta$ - $Tl_2CdSiTe_4$ ; 9 –  $\delta$ - $Tl_2SiTe_3$  +  $\beta$ - $Tl_2CdSiTe_4$ ; 10 –  $\beta$ - $Tl_2CdSiTe_4$ ; 11 –  $\sigma$ - $Tl_2SiTe_3$  +  $\beta$ - $Tl_2CdSiTe_4$ ; 12 –  $\beta$ - $Tl_2CdSiTe_4$  +  $\gamma$ - $CdTe$ )

#### 4.6. Система $\text{Tl}_2\text{Te}-\text{HgTe}-\text{SiTe}_2$

У підрозділі наведено результати дослідження фазових рівноваг по перерізу  $\text{Tl}_2\text{SiTe}_3-\text{HgTe}$ , що є квазібінарним у системі  $\text{Tl}_2\text{Te}-\text{HgTe}-\text{SiTe}_2$ .

##### 4.6.1. Переріз $\text{Tl}_2\text{SiTe}_3-\text{HgTe}$

Систему “ $\text{Tl}_2\text{SiTe}_3$ ”– $\text{HgTe}$  досліджено методами РФА та ДТА [154]. Результати рентгенофазового аналізу для системи представлені на рис. 4.18.

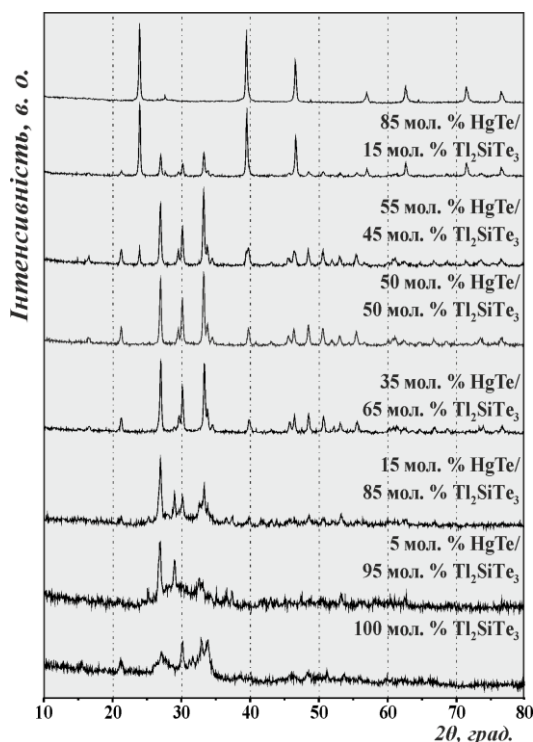


Рис. 4.18. Дифрактограми зразків системи  $\text{Tl}_2\text{SiTe}_3 - \text{HgTe}$

Встановлено існування  $\gamma$ -твердого розчину на основі тетравної фази  $\text{Tl}_2\text{HgSiTe}_4$ , протяжність якого змінюється в діапазоні концентрацій  $\text{Tl}_{2+x}\text{Hg}_{1-1.5x}\text{Si}_{1+x/2}\text{Te}_4$ , де  $x = 0.1$ . Розчинність на основі вихідних компонентів становить менше 3 мол. %. Графічне представлення зміни параметрів кристалічної ґратки зображено на рис. 4.19.

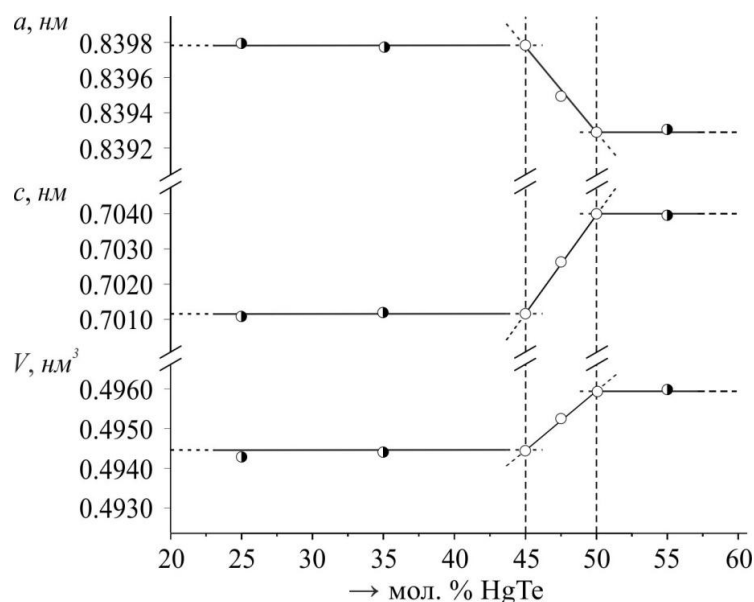


Рис.4.19. Зміна параметрів ґратки зразків системи  $Tl_2SiTe_3-HgTe$

Побудовано діаграму стану системи “ $Tl_2SiTe_3$ ”– $HgTe$  (рис. 4.20). Для її побудови проведено диференційно-термічний та рентгено-фазовий аналіз 14-ти зразків.

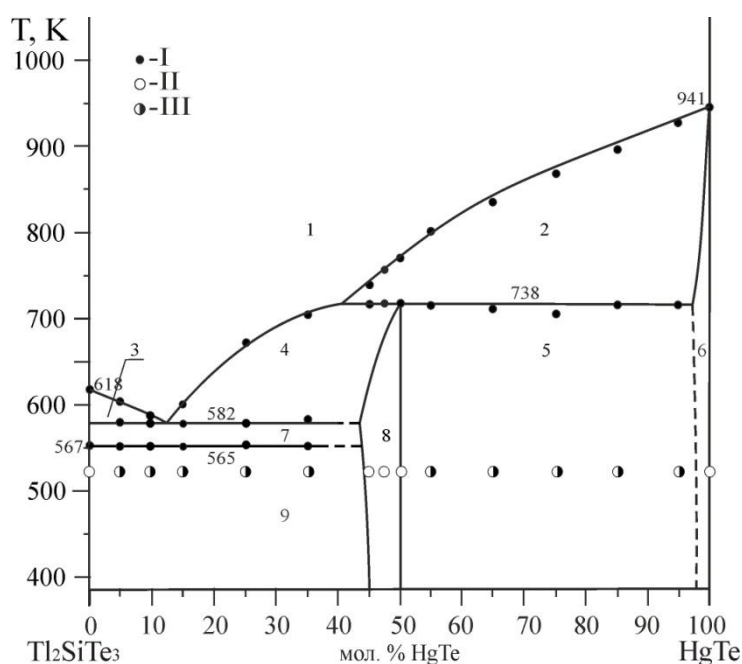


Рис. 4.20. Діаграма стану системи  $Tl_2SiTe_3-HgTe$  [154]

(I – результати ДТА; II – однофазні зразки РФА, III – двофазні зразки РФА:  
 1 – L; 2 – L +  $\beta$ - $HgTe$ ; 3 – L + ВТМ- $Tl_2SiTe_3$ ; 4 – L +  $\alpha$ - $Tl_2HgSiTe_4$ ; 5 –  $\alpha$ - $Tl_2HgSiTe_4$  +  $\beta$ - $HgTe$ ; 6 –  $\beta$ - $HgTe$ ; 7 – ВТМ- $Tl_2SiTe_3$  +  $\alpha$ - $Tl_2HgSiTe_4$ ; 8 –  $\alpha$ - $Tl_2HgSiTe_4$ ; 9 – НТМ- $Tl_2SiTe_3$  +  $\alpha$ - $Tl_2HgSiTe_4$ )



Дана система є квазібінарною, її ліквідус представлений трьома кривими первинної кристалізації:  $\text{VTM-Tl}_2\text{SiTe}_3$ ,  $\alpha\text{-Tl}_2\text{CdSiTe}_4$  та сполуки  $\beta\text{-HgTe}$ . Тетрарна фаза  $\alpha\text{-Tl}_2\text{HgSiTe}_4$  утворюється інконгруентно при температурі 738 К. При температурі перитектики (738 К) проходить рівноважний процес:  $\text{L}+\text{HgTe}\leftrightarrow\alpha\text{-Tl}_2\text{HgSiTe}_4$ . В системі проходить нонваріантний евтектичний процес, що відповідає рівновазі:  $\text{L}\leftrightarrow\text{VTM-Tl}_2\text{SiTe}_3+\alpha\text{-Tl}_2\text{HgSiTe}_4$  (12 мол. %  $\text{HgTe}$ , 582 К).

Для зразка складу 25 мол. %  $\text{HgTe}$  та декількох інших, що межують з ним, зафіксовано ефект при 565 К, що відповідає поліморфному переходу тернарної фази “ $\text{Tl}_2\text{SiTe}_3$ ”:  $\text{VTM-Tl}_2\text{SiTe}_3+\text{HTM-Tl}_2\text{SiTe}_3$ . Розчинність на основі  $\text{HgTe}$  становить менше 3 мол. %.

#### 4.7. Висновки до розділу 4

Досліджено фазові рівноваги в системах  $\text{Tl}_2\text{S-CdS-Ge(Sn)S}_2$ ,  $\text{Tl}_2\text{Se-ZnSe-Ge(Sn)Se}_2$  при 570 К та  $\text{Tl}_2\text{Te-Cd(Hg)Te-SiTe}_2$  при 520 К методами РФА, ДТА та МСА.

У системі  $\text{Tl}_2\text{S-CdS-GeS}_2$  встановлено утворення двох нових тетрарних сполук  $\text{Tl}_2\text{CdGe}_2\text{S}_6$  та  $\text{Tl}_2\text{CdGe}_3\text{S}_8$ . Побудовано ізотермічний переріз системи  $\text{Tl}_2\text{S-CdS-GeS}_2$  при 570 К, що характеризується наявністю дев'яти однофазних, сімнадцяти двофазних та дев'яти трифазних полів. Склад сполуки  $\text{Tl}_2\text{CdGe}_2\text{S}_6$ , підтверджений методом СЕМ/ЕДС та є близьким до вихідного. Розчинність на основі  $\text{CdS}$  становить до 5 мол. %, а на основі інших сполук – менше 3 мол. %.

У системі  $\text{Tl}_2\text{S-CdS-SnS}_2$  виявлено утворення двох нових тетрарних сполук  $\text{Tl}_2\text{CdSn}_2\text{S}_6$  та  $\text{Tl}_2\text{CdSn}_3\text{S}_8$ . Побудовано ізотермічний переріз системи  $\text{Tl}_2\text{S-CdS-SnS}_2$  при 570 К, що характеризується наявністю восьми однофазних, п'ятнадцяти двофазних та восьми трифазних полів. Склад сполуки  $\text{Tl}_2\text{CdSn}_3\text{S}_8$ , підтверджений методом СЕМ/ЕДС, є близьким до вихідного. Розчинність на основі  $\text{CdS}$  становить до 5 мол. %, а на основі інших сполук – менше 3 мол. %.

У системі  $\text{Tl}_2\text{Se}-\text{ZnSe}-\text{GeSe}_2$  встановлено утворення нової тетравної сполуки  $\text{Tl}_2\text{ZnGe}_3\text{Se}_8$ , побудовано 3 політермічних перерізи та ізотермічний переріз системи  $\text{Tl}_2\text{Se}-\text{ZnSe}-\text{GeSe}_2$  при 570 К, для якого характерно наявність семи однофазних, дванадцяти двофазних та шести трифазних полів. Розчинність  $\alpha$ -твердих розчинів на основі  $\text{Tl}_2\text{Se}$  становить до 8 мол. %, а на основі інших сполук – до 5 мол. %.

У системі  $\text{Tl}_2\text{Se}-\text{ZnSe}-\text{SnSe}_2$  виявлено утворення тетравної сполуки  $\text{Tl}_2\text{ZnSnSe}_4$ , побудовано два політермічних перерізи та ізотермічний переріз системи  $\text{Tl}_2\text{Se}-\text{ZnSe}-\text{SnSe}_2$  при 570 К, для якого характерно наявність шести однофазних, десяти двофазних та п'яти трифазних полів. Розчинність на основі  $\text{Tl}_2\text{Se}$  по перерізу  $\text{Tl}_2\text{Se}-\text{ZnSe}$  становить 8 мол. %, на основі інших сполук – до 5 мол. %.

## РОЗДІЛ 5. КРИСТАЛІЧНА СТРУКТУРА ТА ВЛАСТИВОСТІ ТЕТРАРНИХ СПОЛУК

### 5.1. Вирощування монокристалів $\text{Tl}_2\text{CdGe}(\text{Sn})\text{Se}_4$ та $\text{Tl}_2\text{CdSi}(\text{Ge})_3\text{Se}_8$

Розглянувши побудовані фазові діаграми систем  $\text{Tl}_2\text{Ge}(\text{Sn})\text{Se}_3\text{--CdSe}$  та термограми зразків, що відповідають сполукам  $\text{Tl}_2\text{CdGe}(\text{Sn})\text{Se}_4$  та  $\text{Tl}_2\text{CdSi}(\text{Ge})_3\text{Se}_8$  (для визначення температури переохолодження), проведено вирощування їх монокристалів з розчину-розплаву та з розчину вертикальним методом Бріджмена-Стокбаргера. Вихідні склади вибирали з області первинної кристалізації  $\text{Tl}_2\text{CdGe}(\text{Sn})\text{Se}_4$ : при 20 мол.% CdSe по перетинах  $\text{Tl}_2\text{Ge}(\text{Sn})\text{Se}_3\text{--CdSe}$  (використовували розчин-розплавний метод росту). Так як сполуки  $\text{Tl}_2\text{CdSi}(\text{Ge})_3\text{Se}_8$  є конгруентними, то їх вирощували із стехіометричних складів (розплавний метод). Спочатку синтезували полікристалічні зразки з простих речовин: талію, кадмію, германію (олова) та селену чистотою не менше 99,999 мас.% із загальною масою 10 г (для  $\text{Tl}_2\text{CdGeSe}_4$  і  $\text{Tl}_2\text{CdSi}(\text{Ge})_3\text{Se}_8$ ) та 20 г ( $\text{Tl}_2\text{CdSnSe}_4$ ). Розраховані кількості вихідних речовин поміщали в кварцову ємність з конічним дном, яку відкачували до залишкового тиску  $1,33 \cdot 10^{-2}$  Па і потім спаювали. Попередній синтез проводили в муфельній печі МП-60 при нагріванні до 1270 К зі швидкістю 15-20 К/год і витримкою при цій температурі протягом 5 год. Зразки охолоджували до кімнатної температури (10 К/год).

Вирощування монокристалів проводили у вертикальній двозонній печі. Градієнт температури на межі розділу тверда речовина-розплав був встановлений шляхом розділення зон диском з нержавіючої сталі, який також діяв як тепловідвід. Максимальна температура верхньої гарячої зони становила 1050 К, нижньої зони відпалу – 650 К, а градієнт температури на межі розплав – тверде тіло становив 1,5-4 К/мм.

Синтезовані відразу у ростових ємностях для запобігання втрат зразки, було переміщено в попередньо розігріту ростову піч. Розплав у гарячій зоні витримували 24 год, далі ампулу опускали для кристалізації 3-4 мм розплаву та формували затравку з наступним рекристалізаційним відпалом протягом 1 доби. Потім контейнер піднімали на 2 мм, і монокристал вирощували на

затравці шляхом переміщення контейнера через поверхню розділу розплав–тверда речовина. Ампула рухалася з високотемпературної зони в низькотемпературну зі швидкістю  $\sim 0,5$  мм/год. Після потрапляння в ізотермічну зону при 650 К кристал відпалювали протягом 250 год для повної кристалізації НТ модифікації. До кімнатної температури охолоджували зі швидкістю 40-60 К/добу. Загалом процес росту тривав 27 днів. Отриманий однорідний конічний блискучо-сірий монокристал  $\text{Tl}_2\text{CdSnSe}_4$  мав довжину 44 мм і діаметр в основі 10 мм та придатний для фізичних досліджень і практичного використання. Фото кристала наведено на рис. 5.1 [149].



Рис. 5.1. Фото кристала  $\text{Tl}_2\text{CdSnSe}_4$  [149]

Монокристал легко сколюється через площину спайності, утворюючи дзеркальну гладку поверхню, яка не потребує додаткової обробки перед вимірюваннями. Отримати в монокристалічному вигляді сполуки  $\text{Tl}_2\text{CdGeSe}_4$  та  $\text{Tl}_2\text{CdSi}(\text{Ge})_3\text{Se}_8$  не вдалося – вийшли крупнокристалічні полікристали.

Картину порошкової рентгенівської дифракції (РФА) для визначення фазового складу вирощеного кристала  $\text{Tl}_2\text{CdSnSe}_4$  знімали на дифрактометрі ДРОН 4–13 з використанням рентгенівського джерела  $\text{Cu K}\alpha$  в області  $10 \leq 2\theta \leq 100^\circ$ , крок сканування  $0,05^\circ$ , експозиція 5 с у кожній точці. Структурні параметри уточнювали повнопрофільним аналізом (метод Рітвельда) за допомогою програмного забезпечення CSD [123]. Рентгеноструктурний аналіз підтвердив, що НТМ- $\text{Tl}_2\text{CdSnSe}_4$  кристалізується в тетрагональній симетрії  $III$   $I-42m$  з параметрами елементарної комірки  $a = 0,80480$  нм,  $c = 0,68569$  нм. Ці

результати РФА для кристала  $\text{Tl}_2\text{CdSnSe}_4$  добре узгоджуються з результатами, отриманими для полікристалічного зразка  $\text{Tl}_2\text{CdSnSe}_4$  у роботі [149].

Для цих експериментальних досліджень зразки сколювалися вздовж площини спайності з наступним проведенням для них оптичних вимірювань та РФС. Для вимірювань РФС кристал  $\text{Tl}_2\text{CdSnSe}_4$  мав форму напівдиска діаметром 10 мм і висотою 1,7 мм. Електронні та оптичні властивості монокристалу  $\text{Tl}_2\text{CdSnSe}_4$  та досліджених полікристалічних зразків розглянуто далі в підрозділах 5.6 та 5.7 даної роботи.

## 5.2. Кристалічна структура сполук $\text{Tl}_2\text{CdSi}(\text{Ge}, \text{Sn})\text{Se}_4$ та $\text{Tl}_2\text{CdHg}(\text{Cd})\text{Te}_4$

Рентгенівським методом порошкової дифракції досліджена кристалічна структура для п'яти тетрарних селенідів:  $\text{Tl}_2\text{CdSiSe}_4$ , НТ-модифікації  $\text{Tl}_2\text{CdSnSe}_4$  [149] та сполук  $\text{Tl}_2\text{CdGeSe}_4$ ,  $\text{Tl}_2\text{CdHg}(\text{Cd})\text{Te}_4$  [155], які є ізоструктурними. Їх структура належить до СТ  $\text{Tl}_2\text{HgGeTe}_4$  [107].

Результати розрахунку параметрів комірки сполук в ізотропній апроксимації та умови рентгенівського експерименту наведено в табл. 5.1.

Елементарна комірка сполуки  $\text{Tl}_2\text{CdSnSe}_4$  та координаційні многогранники атомів представлено на рис. 5.2. Атоми Тl координуються вісьмома атомами Se, утворюючи многогранники з деформованих тетрагональних антипризм. Атоми Cd мають тетраедричне оточення, атоми Sn також розміщені у центрі тетрадрів з атомами Se у вершинах.

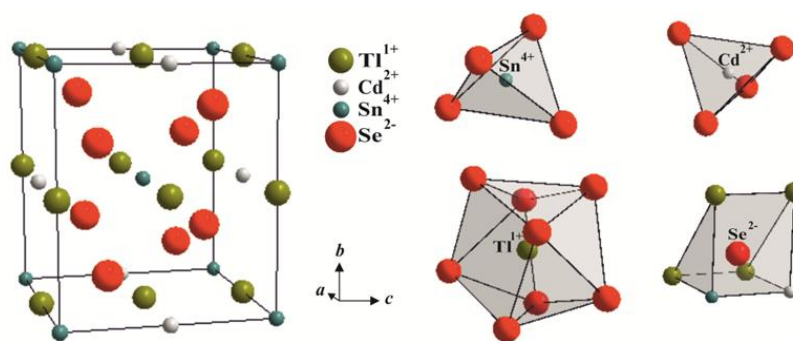


Рис. 5.2. Елементарна комірка та координаційне оточення атомів сполуки  $\text{Tl}_2\text{CdSnSe}_4$

Експериментальні, розраховані та різницеві між ними профілі рентгенограм сполук  $\text{Tl}_2\text{CdSnSe}_4$ ,  $\text{Tl}_2\text{CdGeSe}_4$ ,  $\text{Tl}_2\text{CdSnSe}_4$ ,  $\text{Tl}_2\text{CdHg}(\text{Cd})\text{Te}_4$  наведені на рис. 5.3, крім сполуки  $\text{Tl}_2\text{CdSiSe}_4$ , яку не вдалося отримати в чистому вигляді і для якої визначалися лише параметри комірки.

Атомні координати та ізотропні теплові параметри наведено у табл. 5.2, а міжатомні відстані та координаційні числа (КЧ) атомів сполук – у табл. 5.3.

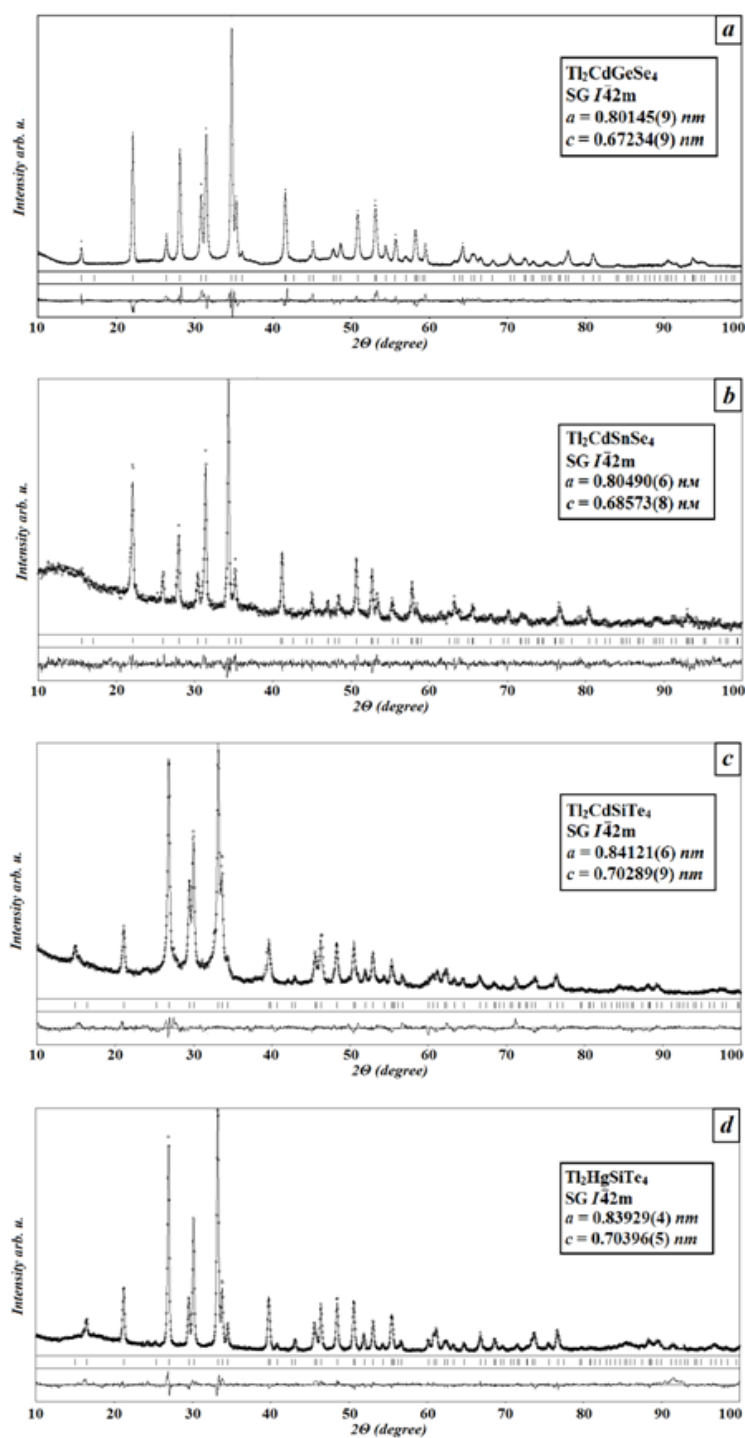


Рис. 5.3. Спостережувана (кола), розрахована (лінії) та різницева між ними дифракційні картини сполук  $\text{Tl}_2\text{CdSnSe}_4$ ,  $\text{Tl}_2\text{CdGeSe}_4$ ,  $\text{Tl}_2\text{CdSiTe}_4$ ,  $\text{Tl}_2\text{HgSiTe}_4$

Таблиця 5.1

Кристалографічні дані і деталі структурних досліджень сполук  $\text{Tl}_2\text{CdSiSe}_4$ ,  $\text{Tl}_2\text{CdGeSe}_4$ ,  $\text{Tl}_2\text{CdSnSe}_4$ ,  $\text{Tl}_2\text{CdSiTe}_4$  та  $\text{Tl}_2\text{HgSiTe}_4$  [149, 155]

Емпірична формула	$\text{Tl}_2\text{CdSiSe}_4$	$\text{Tl}_2\text{CdGeSe}_4$	$\text{Tl}_2\text{CdSnSe}_4$	$\text{Tl}_2\text{CdSiTe}_4$	$\text{Tl}_2\text{HgSiTe}_4$
Число формульних одиниць	2				
Просторова група	$I-42m$ (№ 121)				
$a$ (нм)	0,8020(2)	0,80145(9)	0,80490(6)	0,84121(6)	0,83929(4)
$c$ (нм)	0,6646(2)	0,67234(9)	0,68573(8)	0,70289(9)	0,70396(5)
Об'єм комірки (нм <sup>3</sup> )	0,4274(7)	0,4319(2)	0,4443(1)	0,4974(2)	0,49587(9)
Кількість атомів в комірці	16,0				
Розрахована густина (г/см <sup>3</sup> )	6,720(1)	6,995(3)	7,144(2)	7,075(2)	7,687(2)
Спосіб обрахунку	Повнопрофільний				
Програма для обрахунку	WinCSD				
$R_I$		0,1058	0,0815	0,0896	0,0619
$R_p$		0,2653	0,2641	0,2074	0,1586
Вісь текстури і параметр		[0 0 1] 1,24(3)	[0 0 1] 1,24(3)	[0 0 1] 1,24(3)	[0 0 1] 1,24(3)
Фактор шкали		0,259(2)	0,24497(3)	0,1313(1)	0,2224(1)

Таблиця 5.2

Координати атомів та ізотропні теплові параметри для сполук  $\text{Tl}_2\text{CdGeSe}_4$ ,  
 $\text{Tl}_2\text{CdSnSe}_4$ ,  $\text{Tl}_2\text{CdSiTe}_4$  та  $\text{Tl}_2\text{HgSiTe}_4$

АТОМ	ПСТ	x/a	y/b	z/c	$V_{\text{ізо}} \times 10^2, \text{нм}^2$
$\text{Tl}_2\text{CdGeSe}_4$					
Tl	4c	0	$\frac{1}{2}$	0	1,51(5)*
Cd	2b	0	0	$\frac{1}{2}$	1,51(5)*
Ge	2°	0	0	0	1,51(5)*
Se	8i	0,1641(6)	0,1641(6)	0,2819(12)	1,51(5)*
$\text{Tl}_2\text{CdSnSe}_4$					
Tl	4c	0	$\frac{1}{2}$	0	0,3(18)
Cd	2b	0	0	$\frac{1}{2}$	1,2(3)
Sn	2°	0	0	0	0,9(3)
Se	8i	0,1713(5)	0,1713(5)	0,252(15)	0,7(2)
$\text{Tl}_2\text{CdSiTe}_4$					
Tl	4c	0	$\frac{1}{2}$	0	0,96(1)
Cd	2b	0	0	$\frac{1}{2}$	0,9(2)
Si	2°	0	0	0	1,8(7)
Te	8i	0,1711(3)	0,1711(3)	0,2159(5)	0,21(6)
$\text{Tl}_2\text{HgSiTe}_4$					
Tl	4c	0	$\frac{1}{2}$	0	0,70(9)
Hg	2b	0	0	$\frac{1}{2}$	1,10(8)
Si	2°	0	0	0	1,5(5)
Te	8i	0,1703(2)	0,1711(3)	0,2155(3)	0,18(5)

\* - фіксовано



Таблиця 5.3

Міжатомні відстані  $\delta$  (нм) та координаційні числа (К.Ч.) атомів у структурі сполук  $\text{Tl}_2\text{CdGeSe}_4$ ,  $\text{Tl}_2\text{CdSnSe}_4$ ,  $\text{Tl}_2\text{CdSiTe}_4$  та  $\text{Tl}_2\text{HgSiTe}_4$

$\text{Tl}_2\text{CdGeSe}_4$				$\text{Tl}_2\text{CdSnSe}_4$			
Атоми		$\delta$ (нм)	К.Ч.	Атоми		$\delta$ (нм)	К.Ч.
Tl	-4Se	0,3336(5)	8	Tl	-4Se	0,342(3)	8
	-4Se	0,3545(6)			-4Se	0,3453(3)	
Cd	-4Se	0,2656(7)	4	Cd	-4Se	0,258(3)	4
Ge	-4Se	0,2368(6)	4	Sn	-4Se	0,263(3)	4
	-Ge	0,2367(6)			-Cd	0,258(3)	
	-Cd	0,2656(7)			-Sn	0,263(3)	
	-2Tl	0,3336(5)			-2Tl	0,342(3)	
Se	-2Tl	0,3545(6)	6	Se	-2Tl	0,3453(3)	6
	-2Tl	0,3336(5)			-2Tl	0,342(3)	
$\text{Tl}_2\text{CdSiTe}_4$				$\text{Tl}_2\text{HgSiTe}_4$			
Атоми		$\delta$ (nm)	К.Ч.	Атоми		$\delta$ (nm)	К.Ч.
Tl	-4Te	0,3470(2)	8	Tl	-4Te	0,3465(2)	8
	-4Te	0,3704(2)			-4Te	0,3703(2)	
Cd	-4Te	0,2848(3)	4	Hg	-4Te	0,2845(2)	4
Si	-4Te	0,2536(3)	4	Si	-4Te	0,2527(2)	4
	-Si	0,2536(3)			-Si	0,2527(2)	
	-Cd	0,2848(3)			-Hg	0,2845(2)	
	-2Tl	0,3470(2)			-2Tl	0,3465(2)	
Te	-2Tl	0,3704(2)	6	Te	-2Tl	0,3703(2)	6
	-2Tl	0,3470(2)			-2Tl	0,3465(2)	

### 5.3. Кристалічна структура сполуки $\text{TlCd}_{0,5}\text{GeS}_3$

Методом порошку досліджена кристалічна структура сполуки  $\text{TlCd}_{0,5}\text{GeS}_3$ , яка утворюється у квазіпотрійній системі  $\text{Tl}_2\text{S}-\text{CdS}-\text{GeS}_2$ . Визначено, що вона кристалізується у власному структурному типі. Умови рентгенівського експерименту та результати дослідження кристалічної структури для даної сполуки наведено у табл. 5.4.

Таблиця 5.4

Умови рентгенівського експерименту та результати дослідження кристалічної структури сполуки  $\text{TlCd}_{0,5}\text{GeS}_3$

Емпірична формула	$\text{TlCd}_{0,5}\text{GeS}_3$
Число формульних одиниць	9
Просторова група	$R\bar{3}$ (№ 146)
$a$ (нм)	1,28787(3)
$c$ (нм)	0,87098(4)
Об'єм комірки (нм <sup>3</sup> )	1,2511(1)
Кількість атомів в комірни	49,5
Розрахована густина (г/см <sup>3</sup> )	5,1284
Спосіб обрахунку	Повнопрофільний
Програма для обрахунку	WinCSD
$R_1$	0,0469
$R_p$	0,1488
Вісь текстури і параметр	[0 0 1] 1,24(3)

Координати атомів та ізотропні теплові параметри для сполуки  $\text{TlCd}_{0,5}\text{GeS}_3$  представлено у табл. 5.5.

Координати атомів та ізотропні теплові параметри для сполуки  $\text{TlCd}_{0,5}\text{GeS}_3$

Атом	ПСТ	$x/a$	$y/b$	$z/c$	Заповнення	$V_{\text{ізо}} \times 10^2 \text{ (нм}^2\text{)}$
Tl	$3a$	0	0	0,4257(8)	1,0	1,42(13)
M*	$9c$	0,4496(3)	0,0240(3)	0,1409(7)	0,667 Tl + 0,167 Cd	0,78(8)
Cd	$3a$	0	0	0,0000*	1,0	1,6(2)
Ge	$9c$	0,3183(6)	0,2282(6)	0,2029(10)	1,0	1,0(2)
S1	$9c$	0,1932(13)	0,0559(14)	0,154(2)	1,0	1,5(3)
S2	$9c$	0,4832(12)	0,2643(13)	0,120(2)	1,0	1,2(3)
S3	$9c$	0,3183(6)	0,2282(6)	0,2029(10)	1,0	1,0(2)

\*зафіксовано

Експериментальна і розрахована дифрактограми та різницева між ними для сполуки  $\text{TlCd}_{0,5}\text{GeS}_3$  представлена на рис. 5.4.

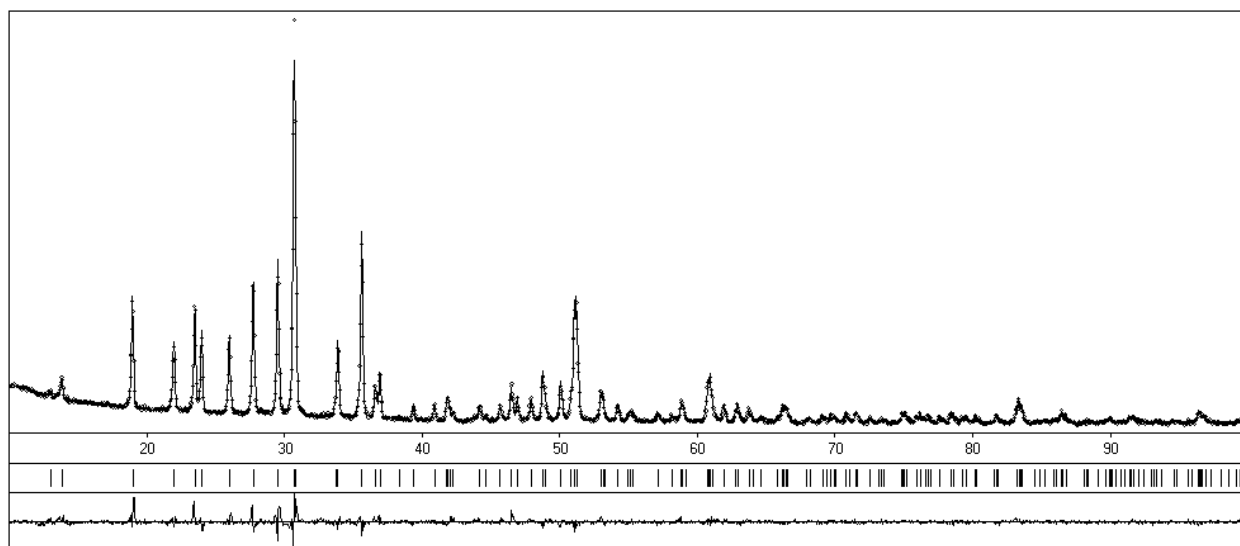


Рис. 5.4. Експериментальна і розрахована дифрактограми та різницева між ними для сполуки  $\text{TlCd}_{0,5}\text{GeS}_3$

Елементарна комірка сполуки  $\text{TlCd}_{0,5}\text{GeS}_3$  та координаційні многогранники атомів Tl, Cd і Ge представлені на рис. 5.5.

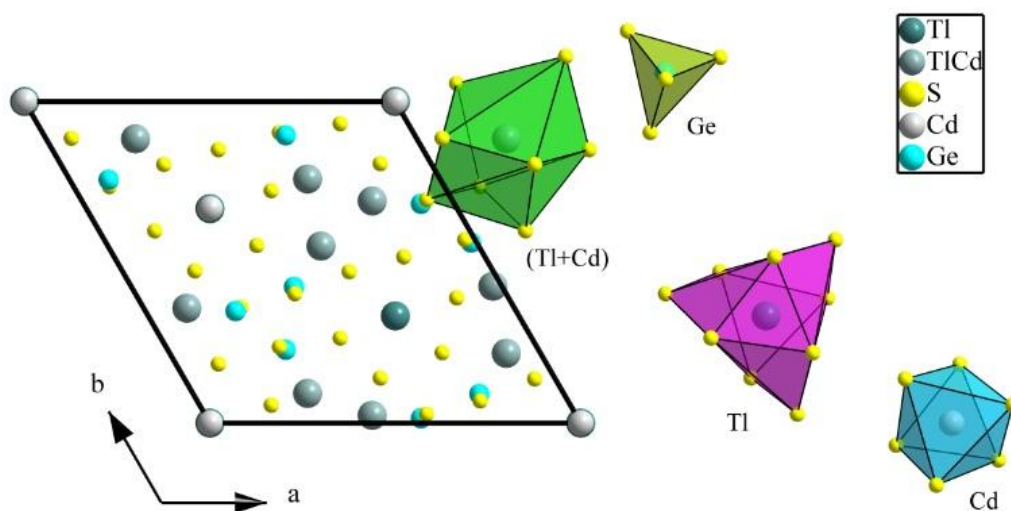


Рис. 5.5. Елементарна комірка сполуки  $\text{TlCd}_{0,5}\text{GeS}_3$  та координаційні многогранники атомів Tl, Cd і Ge

Міжатомні відстані у та координаційні числа атомів Tl, Cd і Ge у структурі сполуки  $\text{TlCd}_{0,5}\text{GeS}_3$  наведено в табл. 5.6.

Таблиця 5.6

Міжатомні відстані  $\delta$  (нм) та координаційні числа (К.Ч.) атомів Tl, Cd і Ge у структурі  $\text{TlCd}_{0,5}\text{GeS}_3$

АТОМИ		$\delta$ (нм)	К.Ч.
Tl	- 3S1	0,324(2)	9
	- 3S3	0,3581(15)	
	- 3S2	0,376(2)	
M	- 1S2	0,291(2)	8
	- 1S2	0,327(2)	
	- 1S1	0,329(2)	
	- 1S3	0,349(2)	
	- 1S2	0,352(2)	
	- 1S1	0,353(2)	
	- 1S1	0,380(2)	

## Продовження таблиці 5.6

Атоми		$\delta$ (нм)	К.Ч.
	- 1S1	0,380(2)	
Cd	- 3S1	0,259	6
	- 3S2	0,277	
Ge	- 1S1	0,203(2)	4
	- 1S2	0,206(2)	
	- 1S3	0,213(2)	
	- 1S3	0,228(2)	

Міжатомні відстані добре узгоджуються з сумою радіусів відповідних іонів. Координаційними многогранниками для атомів Tl та атомів статистичної суміші (Tl+Cd) є дев'яти- і восьмивершинники з атомів S. Атоми Cd центрують октаедри, атоми Ge – тетраедри з атомів S.

Укладка координаційних поліедрів для атомів Tl, Cd та Ge у структурі сполуки  $TlCd_{0,5}GeS_3$  представлена на рис. 5.6. Дев'ятивершинники, центровані атомами Tl, і октаедри, центровані атомами Cd, чергуються між собою і з'єднані спільними трикутними гранями та формують колони вздовж напрямку Z. Тетраедри, центровані атомами Ge, з'єднуються між собою спільними вершинами і формують вздовж напрямку Z ланцюги. Кожен тетраедр трьома іншими вершинами також з'єднує три колони з дев'ятивершинників і октаедрів.

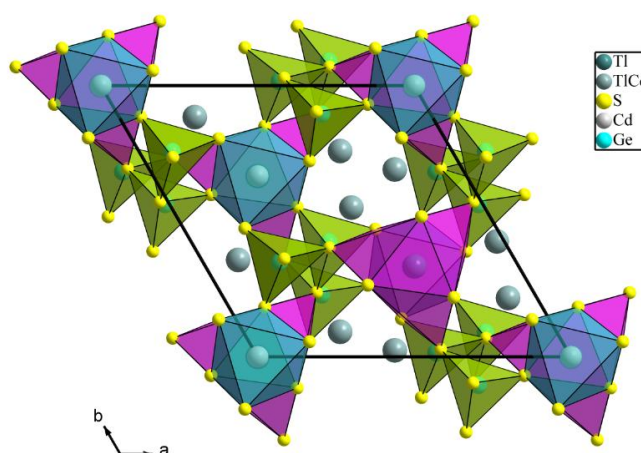


Рис. 5.6. Укладка координаційних поліедрів для атомів Tl, Cd та Ge у структурі сполуки  $TlCd_{0,5}GeS_3$

#### 5.4. Кристалічна структура сполуки $Tl_{2/3}Cd_{1/3}Sn_{2/3}S_2$

Досліджена кристалічна структура сполуки  $Tl_{2/3}Cd_{1/3}Sn_{2/3}S_2$ , що кристалізується у структурному типі  $Na_{0,5}CoO_2$ . Кристалографічні дані та деталі структурних досліджень сполуки  $Tl_{2/3}Cd_{1/3}Sn_{2/3}S_2$  наведено у табл. 5.7. Координати атомів та ізотропні теплові параметри у структурі сполуки  $Tl_{2/3}Cd_{1/3}Sn_{2/3}S_2$  представлено у табл. 5.8.

Таблиця 5.7

Кристалографічні дані і деталі структурних досліджень сполуки  $Tl_{2/3}Cd_{1/3}Sn_{2/3}S_2$

Емпірична формула	$Tl_{2/3}Cd_{1/3}Sn_{2/3}S_2$
Число формульних одиниць	2
Просторова група	$R\bar{6}_3/mmc$ (№ 194)
$a$ (нм)	0,37512(2)
$c$ (нм)	1,5112(1)
Об'єм комірки (нм <sup>3</sup> )	0,18416(4)
Кількість атомів в комірці	7,3
Розрахована густина (г/см <sup>3</sup> )	5,728
Спосіб обрахунку	Повнопрофільний
Програма для обрахунку	WinCSD
$R_I$	0,0578
$R_P$	0,2269
Вісь текстури і параметр	[0 0 1] 0,69(3)

Таблиця 5.8

Координати атомів та ізотропні теплові параметри для сполуки  $Tl_{2/3}Cd_{1/3}Sn_{2/3}S_2$

Атом	ПСТ	$x/a$	$y/b$	$z/c$	Заповнення	$B_{iso} \times 10^2$ (нм <sup>2</sup> )
Tl1	$2b$	0	0	1/4	0,183	2,5(4)
Tl2	$2c$	1/3	2/3	1/4	0,487	2,1(2)
M	$2a$	0	0	0	1/3Cd+2/3Sn	0,56(15)
S	$4f$	1/3	2/3	0,5969(9)	1,0	1,0(4)

Експериментальна і розрахована дифрактограми та різницева між ними для  $Tl_{2/3}Cd_{1/3}Sn_{2/3}S_2$  представлена на рис. 5.7. Присутність CdS як домішкової фази враховано при розрахунку.

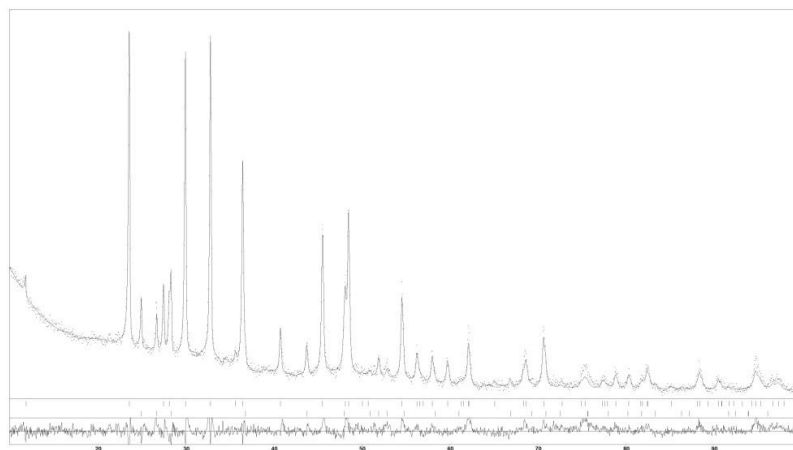


Рис. 5.7. Експериментальна і розрахована дифрактограми та різницєва між ними для  $Tl_{2/3}Cd_{1/3}Sn_{2/3}S_2$ :

1 (верхня) -  $Tl_{2/3}Cd_{1/3}Sn_{2/3}S_2$  (91,06 ваг. %), 2 (нижня) – CdS (8,94 ваг. %)

Міжатомні відстані та координаційні числа атомів Tl, Cd і Sn у структурі сполуки  $Tl_{2/3}Cd_{1/3}Sn_{2/3}S_2$  наведено в табл. 5.9. Елементарна комірка сполуки  $Tl_{2/3}Cd_{1/3}Sn_{2/3}S_2$  та координаційні многогранники атомів Tl, Cd і Sn представлені на рис. 5.8. Кожен атом Tl координує навколо себе шість атомів S, які утворюють тригональні призми. Атоми статистичної суміші (Cd +Sn) центрують октаедри з атомів S.

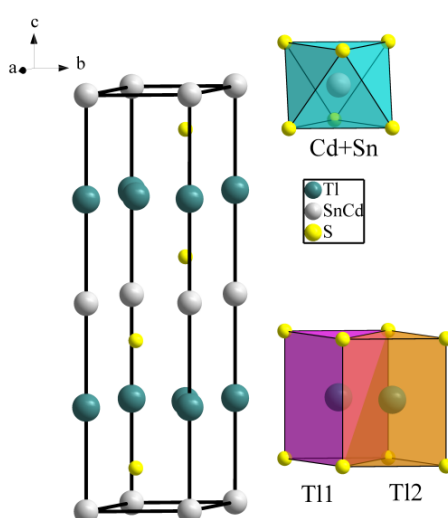


Рис. 5.8. Елементарна комірка сполуки  $Tl_{2/3}Cd_{1/3}Sn_{2/3}S_2$  та координаційні многогранники атомів Tl, Cd і Sn

Міжатомні відстані  $\delta$  (нм) та координаційні числа (К.Ч.) атомів у структурі  $Tl_{2/3}Cd_{1/3}Sn_{2/3}S_2$

Атоми		$\delta$ (нм)	К.Ч.
Tl1	– 6S	0,3169(10)	6
Tl2	– 6S	0,3169(10)	6
M	– 6S	0,2615(7)	6

Укладка координаційних многогранників атомів Tl (Tl1 і Tl2) і атомів статистичної суміші (Cd+Sn) представлена на рис. 5.9. Ряди тригональних призм і октаедрів чергуються між собою вздовж напрямку Z.

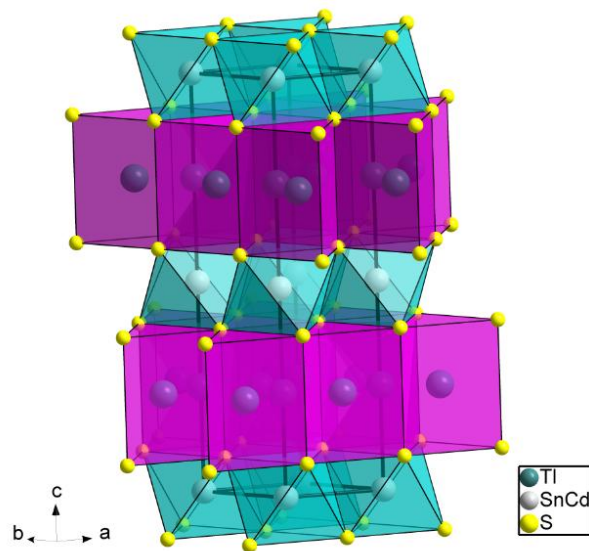


Рис. 5.9. Укладка координаційних многогранників атомів Tl (Tl1 і Tl2) і атомів статистичної суміші (Cd+Sn)

### 5.5. Кристалічна структура сполук $Tl_2CdGe_3S_8$ та $Tl_2CdSi(Ge)_3Se_8$

Методом монокристалу досліджено кристалічну структуру для нового тетрарного халькогеніду  $Tl_2CdGe_3S_8$ . Сполука  $Tl_2CdGe_3S_8$  кристалізується у структурному типі  $Cs_2CdGe_3Se_8$ . Кристалографічні дані та деталі структурних досліджень для  $Tl_2CdGe_3S_8$  наведено у табл. 5.10. Координати атомів та



анізотропні теплові параметри у структурі сполуки  $Tl_2CdGe_3S_8$  представлено у табл. 5.11.

Таблиця 5.10

Результати дослідження кристалічної структури сполуки  $Tl_2CdGe_3S_8$

Емпірична формула	$Tl_2CdGe_3S_8$
Просторова група	$P2_12_12_1$
Параметри комірки	
$a$ (нм)	0,73429(2)
$b$ (нм)	1,16741(4)
$c$ (нм)	1,68191(5)
Об'єм (нм <sup>3</sup> )	1,44178(7)
Число формульних одиниць	4
Обрахована густина (г/см <sup>3</sup> )	4,586
Коефіцієнт абсорбції (мм <sup>-1</sup> )	31,011
$F(000)$	1736
Розміри кристалу (мм)	0,125 × 0,115 × 0,064
Інтервал $\theta$ збору даних	2,422-26,732
Інтервал індексів	$-9 \leq h \leq 9, -14 \leq k \leq 14, -20 \leq l \leq 20$
Кількість рефлексів	24568
Незалежні рефлекси	3056 [ $R(\text{інт.}) = 0,0507$ ]
Спосіб обчислення	Повноматричний МНК по $F^2$
Параметр Флека	0,356(11)
Дані/обмеження/параметри	3056/0/128
Критерій узгодження	1,032
$R [I > 2\sigma(I)]$	$R1 = 0,0321, wR2 = 0,0645$
$R$ (всі дані)	$R1 = 0,0467, wR2 = 0,0696$
Максимальні пік та яма $\times 10^{-3}$ (е/нм <sup>3</sup> )	2,277 and -0,936

Таблиця 5.11

Координати атомів та анізотропні теплові параметри сполуки  $\text{Tl}_2\text{CdGe}_3\text{S}_8$ 

Атом	ПСТ	x/a	y/b	z/c	$U_{\text{екв}} \times 10^2 \text{ (нм}^2\text{)}$	
Tl1	4a	0,25049(13)	0,30379(6)	0,33740(4)	0,0623(2)	
Tl2	4a	0,75771(12)	0,12483(6)	0,05502(4)	0,0604(2)	
Cd	4a	0,02428(12)	0,50045(9)	0,15414(7)	0,0292(2)	
Ge1	4a	0,52431(16)	0,47090(11)	0,15381(9)	0,0218(3)	
Ge2	4a	0,7343(2)	0,43251(11)	0,48484(6)	0,0238(3)	
Ge3	4a	0,7570(2)	0,55271(11)	0,32670(6)	0,0237(3)	
S1	4a	0,2834(4)	0,3625(3)	0,14946(19)	0,0281(7)	
S2	4a	-0,0007(5)	0,6278(4)	0,2756(2)	0,0346(9)	
S3	4a	0,0133(5)	0,6345(4)	0,0367(2)	0,0373(9)	
S4	4a	0,7613(4)	0,3613(2)	0,15745(17)	0,0262(6)	
S5	4a	0,5002(4)	0,5897(3)	0,2607(2)	0,0322(9)	
S6	4a	0,5094(5)	0,5990(3)	0,0527(2)	0,0316(9)	
S7	4a	0,7775(5)	0,3663(3)	0,36075(17)	0,0313(8)	
S8	4a	0,7177(5)	0,6192(3)	0,45147(17)	0,0306(8)	
Анізотропні теплові параметри						
Атом	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{23}$	$U_{13}$	$U_{12}$
Tl1	0,0832(5)	0,0489(4)	0,0547(4)	0,0019(3)	0,0000(5)	-0,0032(5)
Tl2	0,0554(4)	0,0653(5)	0,0606(4)	0,0072(3)	-0,0019(4)	0,0015(5)
Cd	0,0227(4)	0,0376(5)	0,0275(5)	0,0009(5)	0,0001(4)	0,0031(4)
Ge1	0,0193(6)	0,0261(7)	0,0201(6)	0,0003(6)	-0,0006(6)	0,0003(5)
Ge2	0,0280(7)	0,0262(7)	0,0172(5)	0,0004(5)	-0,0007(6)	-0,0009(7)
Ge3	0,0245(6)	0,0291(7)	0,0173(5)	0,0006(5)	-0,0003(6)	-0,0005(7)
S1	0,0216(16)	0,0246(16)	0,0381(17)	-0,0024(15)	-0,0001(14)	-0,0017(13)
S2	0,0272(19)	0,045(2)	0,031(2)	-0,0079(18)	0,0055(14)	-0,0082(17)
S3	0,037(2)	0,037(2)	0,038(2)	0,0092(18)	-0,0093(15)	-0,0128(18)
S4	0,0209(14)	0,0285(16)	0,0292(14)	0,0023(14)	0,0002(18)	0,0038(14)
S5	0,0245(19)	0,045(2)	0,0271(18)	-0,0118(17)	-0,0036(13)	0,0081(16)
S6	0,0294(19)	0,033(2)	0,0325(19)	0,0108(16)	0,0078(14)	0,0090(15)
S7	0,048(2)	0,0270(17)	0,0186(14)	-0,0011(13)	0,0027(15)	0,0042(18)
S8	0,046(2)	0,0276(17)	0,0183(14)	-0,0020(13)	-0,0004(15)	0,0025(17)

Міжатомні відстані  $\delta$  (нм) та координаційні числа (К.Ч.) атомів Tl, Cd і Ge у структурі  $\text{Tl}_2\text{CdGe}_3\text{S}_8$  показані в табл. 5.12. Елементарна комірка сполуки  $\text{Tl}_2\text{CdGe}_3\text{S}_8$  та координаційне оточення атомів Tl, Cd і Ge зображено на рис. 5.10. Атоми Tl1 і Tl2 центрують тригональні призми з двома і трьома

додатковими атомами, сформовані атомами S. Для усіх атомів Ge (Ge1, Ge2 і Ge3) і Cd координаційне оточення з атомів S формує тетраедри.

Таблиця 5.12

Міжатомні відстані  $\delta$  (нм) та координаційні числа (К.Ч.) атомів сполуки  $Tl_2CdGe_3S_8$

Атоми		$\delta$ (нм)	К.Ч.
Tl1	- 1S1	0,3243(3)	8
	- 1S2	0,3346(4)	
	- 1S3	0,3484(4)	
	- 1S6	0,3498(3)	
	- 1S5	0,3510(3)	
	- 1S7	0,3570(3)	
	- 1S3	0,3842(3)	
	- 1S7	0,3957(3)	
Tl2	- S4	0,3254(2)	9
	- S2	0,3361(3)	
	- S1	0,3447(3)	
	- S8	0,3463(3)	
	- S8	0,3493(3)	
	- S5	0,3655(3)	
	- S6	0,3677(3)	
	- S3	0,3842(4)	
	- S8	0,3854(3)	
Cd	- 1S1	0,2494(3)	4
	- 1S3	0,2521(4)	
	- 1S4	0,2524(3)	
	- 1S2	0,2534(4)	
Ge1	- 1S4	0,2161(3)	4
	- 1S1	0,2176(3)	
	- 1S6	0,2268(4)	
	- 1S5	0,2278(4)	
Ge2	- 1S3	0,2163(4)	4
	- 1S6	0,2231(4)	
	- 1S7	0,2248(3)	
	- 1S8	0,2254(4)	
Ge3	- 1S2	0,2162(4)	4
	- 1S5	0,2230(4)	
	- 1S7	0,2255(4)	
	- 1S8	0,2256(3)	

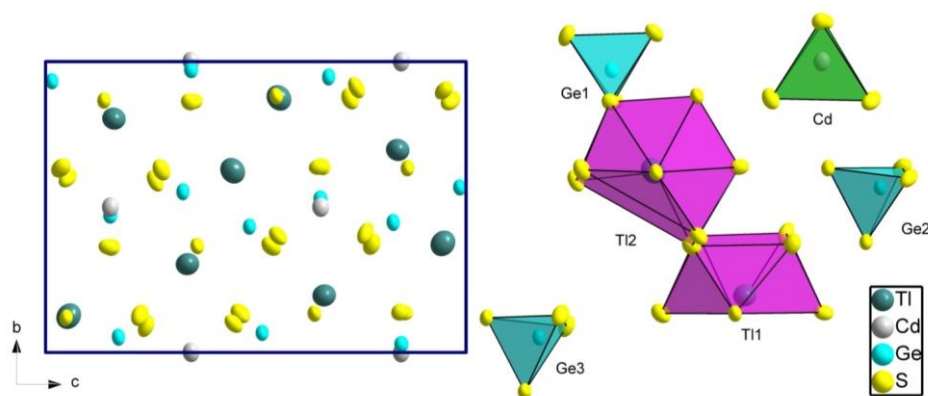


Рис. 5.10. Елементарна комірка сполуки  $\text{Tl}_2\text{CdGe}_3\text{S}_8$  та координаційне оточення атомів Tl, Cd і Ge

Укладка координаційних многогранників атомів Ge і Cd у структурі сполуки  $\text{Tl}_2\text{CdGe}_3\text{S}_8$  показана на рис. 5.11. Ізольовані шари тетрадрів чергуються між собою вздовж напрямку  $Y$ .

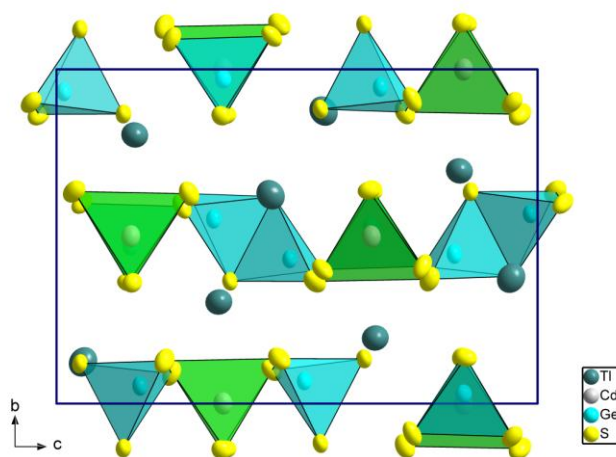


Рис. 5.11. Укладка координаційних многогранників атомів Ge і Cd у структурі сполуки  $\text{Tl}_2\text{CdGe}_3\text{S}_8$

Нові тетрарні сполуки  $\text{Tl}_2\text{CdSi}_3\text{Se}_8$  та  $\text{Tl}_2\text{CdGe}_3\text{Se}_8$  є ізоструктурними та кристалізуються також у структурному типі  $\text{Cs}_2\text{CdGe}_3\text{Se}_8$  [114]. Кристалографічні дані та деталі структурних досліджень сполук  $\text{Tl}_2\text{CdSi}_3\text{Se}_8$  і  $\text{Tl}_2\text{CdGe}_3\text{Se}_8$  наведено у табл. 5.13. Координати атомів та ізотропні теплові параметри сполук  $\text{Tl}_2\text{CdSi}_3\text{Se}_8$  та  $\text{Tl}_2\text{CdGe}_3\text{Se}_8$  представлено у табл. 5.14.

Кристаллографічні дані і деталі структурних досліджень сполук  $\text{Tl}_2\text{CdSi}(\text{Ge})_3\text{Se}_8$  [153]

Емпірична формула	$\text{Tl}_2\text{CdSi}_3\text{Se}_8$	$\text{Tl}_2\text{CdGe}_3\text{Se}_8$
Просторова група	$P2_12_12_1$ (No. 19)	$P2_12_12_1$ (No. 19)
$a$ (нм)	0,7487(1)	0,76033(9)
$b$ (нм)	1,2117(3)	1,2072(2)
$c$ (нм)	1,7137(3)	1,7475(2)
Об'єм комірки (нм <sup>3</sup> )	1,5547(8)	1,6040(6)
Число формульних одиниць	4	4
Розрахована густина (г/см <sup>3</sup> )	5,285 г/см <sup>3</sup>	5,675 г/см <sup>3</sup>
Коефіцієнт абсорбції	770,50 mm <sup>-1</sup>	793,85 mm <sup>-1</sup>
F(000)	2096	2312
Дифрактометр	ДРОН-4-13	ДРОН-4-13
$2\theta$	10,00-100,00	10,00-100,00
Спосіб обрахунку	Повнопрофільний	Повнопрофільний
$R_I$	0,0947	0,1255
$R_p$	0,2772	0,2831
Вісь текстури і параметр	[0 1 0] 0,096(4)	[0 1 0] 0,134(5)

Рентгенівська спостережувана, розрахована та різницева між ними для сполук  $\text{Tl}_2\text{CdSi}(\text{Ge})_3\text{Se}_8$  показані на рис. 5.12

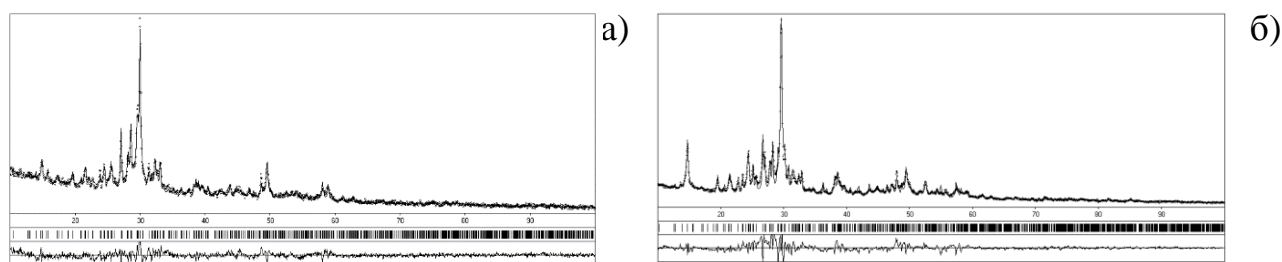


Рис. 5.12. Рентгенівська спостережувана (кола), розрахована (лінії) та різницева між ними для сполук  $\text{Tl}_2\text{CdSi}_3\text{Se}_8$  (а) та  $\text{Tl}_2\text{CdGe}_3\text{Se}_8$  (б)

Таблиця 5.14

Координати атомів та ізотропні теплові параметри для сполук  $Tl_2CdSi_3Se_8$  та

Atom	ПСТ	x/a	y/b	z/c	$B_{iso} \times 10^2$ (nm <sup>2</sup> )
$Tl_2CdSi_3Se_8$					
Tl1	4a	0,271(2)	0,8945(6)	0,9444(6)	1,72(10)
Tl2	4a	0,725(2)	0,7001(5)	0,6669(6)	1,35(9)
Cd	4a	0,480(3)	0,9925(10)	0,6615(10)	2,0(3)
Si1	4a	0,506(9)	0,960(4)	0,165(5)	1,0*
Si2	4a	0,734(14)	0,925(3)	0,492(3)	1,0*
Si3	4a	0,762(10)	0,954(3)	0,817(4)	1,0*
Se1	4a	0,506(4)	0,891(2)	0,7622(13)	1,7(4)
Se2	4a	0,998(4)	0,401(2)	0,7324(14)	2,0(5)
Se3	4a	0,230(4)	0,6454(12)	0,8380(13)	1,7(4)
Se4	4a	0,783(4)	0,6324(12)	0,8497(14)	0,9(5)
Se5	4a	0,962(3)	0,6185(14)	0,4695(13)	0,7(5)
Se6	4a	0,010(4)	0,3932(14)	0,9354(14)	1,1(4)
Se7	4a	0,765(5)	0,8669(11)	0,9496(13)	1,2(4)
Se8	4a	0,754(5)	0,8677(13)	0,3609(13)	0,9(5)
$Tl_2CdGe_3Se_8$					
Tl1	4a	0,284(2)	0,8871(6)	0,9490(6)	1,84(10)
Tl2	4a	0,7094(14)	0,6949(6)	0,6650(7)	1,35(9)
Cd	4a	0,476(3)	0,9874(9)	0,6677(10)	1,8(3)
Ge1	4a	0,512(4)	0,9622(12)	0,162(2)	1,7(4)
Ge2	4a	0,762(5)	0,9173(11)	0,4877(12)	1,3(5)
Ge3	4a	0,777(4)	0,9496(12)	0,8254(13)	2,3(5)
Se1	4a	0,484(4)	0,8903(14)	0,7767(12)	2,6(4)
Se2	4a	0,995(4)	0,4034(12)	0,7412(12)	2,5(5)
Se3	4a	0,262(4)	0,6263(10)	0,8461(12)	1,2(4)
Se4	4a	0,764(3)	0,6314(10)	0,8456(13)	2,2(4)
Se5	4a	0,973(3)	0,6168(12)	0,4835(12)	0,7(5)
Se6	4a	0,009(3)	0,3833(11)	0,9433(13)	1,8(4)
Se7	4a	0,792(3)	0,8585(11)	0,9563(12)	1,6(4)
Se8	4a	0,758(4)	0,8535(10)	0,3510(14)	2,4(4)

\* Зафіксовано

Міжатомні відстані  $\delta$  (нм) та координаційні числа (К.Ч.) атомів в структурі сполук  $Tl_2CdSi_3Se_8$  and  $Tl_2CdGe_3Se_8$  наведено в табл. 5.15.

Таблиця 5.15

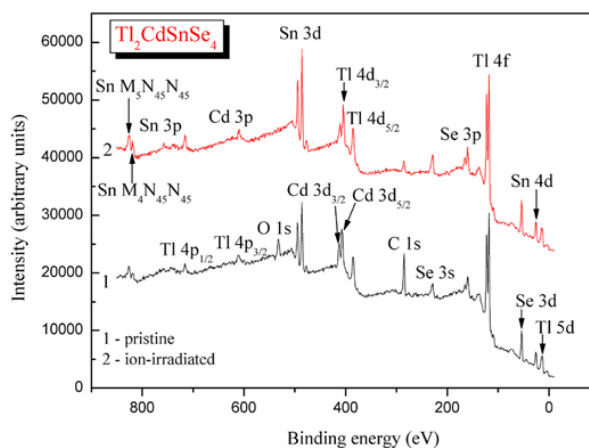
Міжатомні відстані  $\delta$  (нм) та координаційні числа (К.Ч.) атомів в структурі сполук  $Tl_2CdSi_3Se_8$  та  $Tl_2CdGe_3Se_8$

Атоми	$\delta$ , нм		К.Ч.
	$Tl_2CdSi_3Se_8$	$Tl_2CdGe_3Se_8$	
Tl1 - 1Se3 - 1Se4 - 1Se5 - 1Se1 - 1Se2 - 1Se7 - 1Se7 - 1Se6 - 1Se7	0,354(2) 0,355(3) 0,355(2) 0,358(3) 0,364(3) 0,365(2) 0,371(4) 0,375(2) 0,380(4)	0,363(2) 0,360(2) 0,359(2) 0,338(2) 0,395(3) 0,340(2) 0,376(3) 0,376(2) 0,388(3)	9
Tl2 - 1Se4 - 1Se1 - 1Se6 - 1Se2 - 1Se8 - 1Se5 - 1Se5	0,327(3) 0,327(3) 0,353(3) 0,363(3) 0,365(4) 0,376(2) 0,395(2)	0,327(2) 0,351(2) 0,365(2) 0,375(2) 0,349(3) 0,387(2) 0,389(2)	7
Cd - 1Se1 - 1Se4 - 1Se5 - 1Se3	0,213(3) 0,260(3) 0,262(3) 0,285(3)	0,224(2) 0,253(2) 0,293(3) 0,261(3)	4
Si(Ge)1 - 1Se4 - 1Se3 - 1Se2 - 1Se6	0,202(7) 0,211(7) 0,244(6) 0,248(6)	0,220(3) 0,219(3) 0,235(3) 0,262(3)	4
Si(Ge)2 - 1Se5 - 1Se6 - 1Se8 - 1Se7	0,221(10) 0,231(9) 0,236(5) 0,263(4)	0,229(4) 0,216(4) 0,251(3) 0,279(2)	4
Si(Ge)3 - 1Se2 - 1Se1 - 1Se8 - 1Se7	0,209(8) 0,227(8) 0,229(4) 0,250(6)	0,216(4) 0,249(4) 0,243(2) 0,254(3)	4

## 5.6. Електронна структура

### 5.6.1. Електронна структура монокристалу $\text{Tl}_2\text{CdSnSe}_4$

**Спектри РФС (XPS).** Проведено вимірювання електронної структури вирощеного монокристала  $\text{Tl}_2\text{CdSnSe}_4$  [156]. Спектр XPS зображено на рис. 5.13. Він містить спектральні особливості усіх атомів, що утворюють досліджуваний кристал. Винятком є криві XPS, пов'язані з киснем і вуглецем (O 1s і C 1s), які викликані адсорбцією вуглеводневих і кисневмісних форм в результаті впливу на поверхню кристала  $\text{Tl}_2\text{CdSnSe}_4$  лабораторного повітря до початку експериментів XPS. Крім того, як показано на рис. 5.13, обробка іонами  $\text{Ar}^{+3}$  кВ протягом 5 хв істотно знижує відносні інтенсивності спектрів O 1s і C 1s. Помічено, що така поверхнева обробка практично виключає присутність кисневмісних форм. Отже, поверхня кристала  $\text{Tl}_2\text{CdSnSe}_4$  має досить низьку гігроскопічну здатність. Ця властивість може мати корисне значення при використанні кристалів  $\text{Tl}_2\text{CdSnSe}_4$  в оптоелектронних пристроях, що працюють в умовах вологості навколишнього повітря.



**Рис. 5.13.** Оглядовий XPS-спектр для кристалу  $\text{Tl}_2\text{CdSnSe}_4$ : (1) поверхня вирощеного кристалу та (2) поверхня кристалу після обробки іонами  $\text{Ar}^{+3}$

Детальні спектри XPS рівня ядра для утворюючих атомів, представлені на рис. 5.14, тоді як на рис. 5.15 представлені спектри XPS валентних електронів для обох поверхонь, необроблених та для оброблених іонами  $\text{Ar}^{+3}$  кВ. Спектр XPS основного рівня Cd 3d<sub>5/2</sub> накладається на спектр Tl 4d<sub>3/2</sub>, а спектр Tl 5d<sub>5/2</sub> – на Cd 4d. Як видно з рис. 5.14 і 5.15, опромінення іонами  $\text{Ar}^{+3}$  напругою 3 кВ не



викликає суттєвих змін валентної зони та зони провідності, а також у величинах зв'язку електронів основного рівня (табл. 5.16). Ці факти свідчать про високу хімічну стабільність поверхні кристала  $\text{Tl}_2\text{CdSnSe}_4$  відносно обробки іонами  $\text{Ar}^{+3}$  3 кВ. Незначне зниження відносних інтенсивностей XPS ліній, пов'язаних з талієм після опромінення іонами  $\text{Ar}^+$ , також виявляється в поточних експериментах XPS (рис. 5.14 та 5.15). Проте, не спостерігались зміни у формах спектрів XPS, як основних, так і валентних електронів, під час обробки кристала  $\text{Tl}_2\text{CdSnSe}_4$  іонами  $\text{Ar}^+$ .

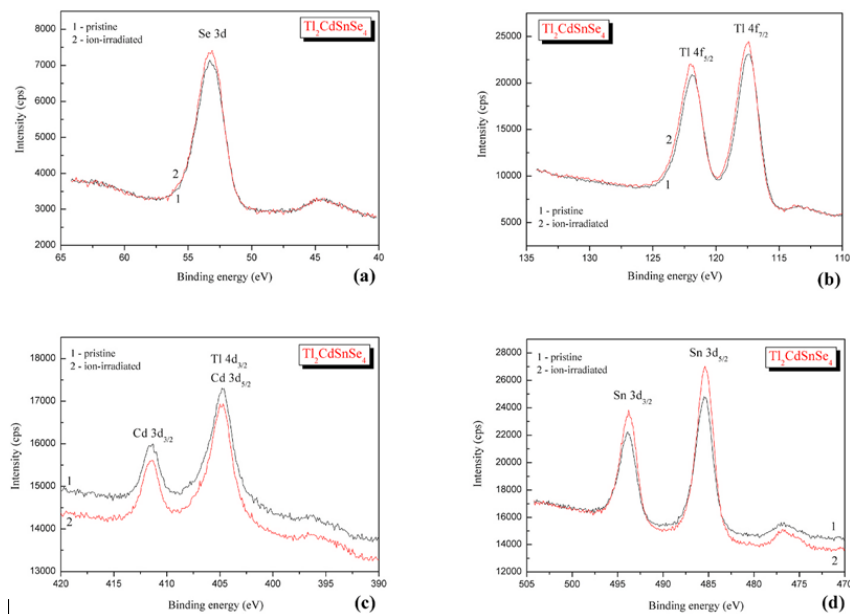


Рис. 5.14. Детальні спектри XPS внутрішніх рівнів (a) Se 3d, (b) Tl 4f, (c) Cd 3d, та спектри кристалу  $\text{Tl}_2\text{CdSnSe}_4$  (d) Sn 3d: вихідна поверхня (1) та поверхня після його опромінення іонами  $\text{Ar}^+$  (2)

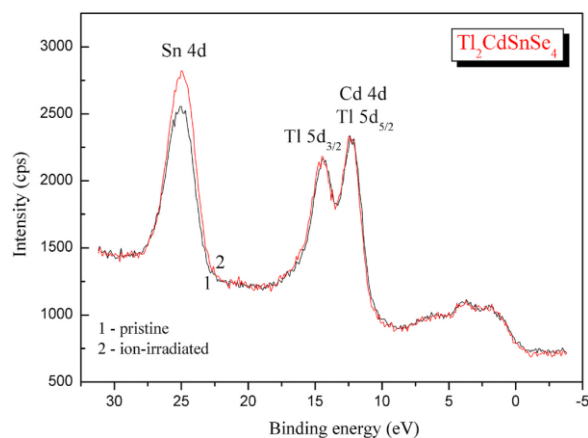


Рис. 5.15. Детальні спектри XPS валентної зони кристалу  $\text{Tl}_2\text{CdSnSe}_4$ : (1) - вихідна поверхня та (2) - поверхня після обробки іонами  $\text{Ar}^+$

Таблиця 5.16

Енергія зв'язку (eV), виміряна для кристалу  $\text{Tl}_2\text{CdSnSe}_4$ 

Внутрішній рівень	Вихідна поверхня	Поверхня, оброблена $\text{Ar}^+$ -іонами
Tl 5d <sub>5/2</sub>	12.29	12.34
Tl 5d <sub>3/2</sub>	14.44	14.47
Sn 4d	25.09	25.02
Se 3d	53.26	53.33
Tl 4f <sub>7/2</sub>	117.43	117.54
Tl 4f <sub>5/2</sub>	121.86	121.99
Tl 4d <sub>5/2</sub>	384.62	384.74
Cd 3d <sub>5/2</sub>	404.85	404.91
Cd 3d <sub>3/2</sub>	411.53	411.60
Sn 3d <sub>5/2</sub>	485.45	485.37
Sn 3d <sub>3/2</sub>	493.93	493.84

Виходячи зі складу кристала  $\text{Tl}_2\text{CdSnSe}_4$  та враховуючи вимоги балансу заряду в ньому можна очікувати, що номінальні валентності складових хімічних елементів мають значення  $\text{Tl}^{1+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Sn}^{4+}$  і  $\text{Se}^{-2}$ . Проте порівняння значень енергії зв'язку електронів основного рівня для складових хімічних елементів кристала  $\text{Tl}_2\text{CdSnSe}_4$  (табл. 5.16), визначених XPS вимірюваннями (рис. 5.14 та 5.15) з літературними даними показує, що талій у даному кристалі має стан заряду трохи менший за +1, тоді як зарядовий стан кадмію та олова значно менший, ніж +2 та +4, відповідно, як мало би очікуватись. Це свідчить про те, що зв'язки М - Se (М = Cd, Sn) повинні давати значну ковалентну складову (крім іонної).

Таким чином, в кристалі  $\text{Tl}_2\text{CdSnSe}_4$  існує прямий тип забороненої зони, а його поверхня, згідно спектрів РФС, є стійкою до впливу опромінення іонами  $\text{Ar}^+$ .

### 5.6.2. Електронна структура сполуки $\text{Tl}_2\text{CdGeSe}_4$

Було проведено вимірювання електронної структури четверного селеніду  $\text{Tl}_2\text{CdGeSe}_4$  [157], що кристалізується в тетрагональній нецентросиметричній сингонії  $PIG I-42m$  та має такі параметри елементарної комірки:  $a=0,80490(6)$  нм та  $c=0,68573(8)$  нм. У такій структурі теоретично оптимізовані параметри ґратки та положення складових атомів талію, кадмію, германію та селену у порівнянні з експериментальними даними [155] займають ПСТ 4с, 2b, 2а та 8і відповідно, а їхні атомні позиції в елементарній комірці наведено в таблиці 5.17.

Таблиця 5.17

Теоретично оптимізовані параметри ґратки в елементарній комірці  $\text{Tl}_2\text{CdGeSe}_4$  ( $PIG I-42m$ ) у порівнянні з експериментальними даними [157]

Теоретично оптимізовані параметри				Експериментальні дані [155]		
$a$	0,84502			0,80490		
$c$	0,67740			0,68573		
	$x/a$	$y/a$	$z/a$	$x/a$	$y/a$	$z/a$
	0	0,5	0	0	0,5	0
	0	0	0,5	0	0	0,5
	0	0	0	0	0	0
	0,16044	0,16044	0,21758	0,1641	0,1641	0,2819

**Спектри РФС (XPS).** Як видно з рис. 5.16, оглядовий XPS-спектр вихідної поверхні зразка  $\text{Tl}_2\text{CdGeSe}_4$  виявляє спектральні особливості, які належать основним рівням або Оже-лініям його складових атомів. Спектральні характеристики XPS, описані для кисню та вуглецю, пов'язані з кисневмісними формами та вуглеводнями, адсорбованими на вихідній поверхні сполуки  $\text{Tl}_2\text{CdGeSe}_4$  в результаті контакту з лабораторним повітрям протягом кількох днів до початку поточних вимірювань XPS. Однак, як показано на рис. 5.16, відносні інтенсивності спектральних особливостей, що приписуються адсорбованим кисневмісним формам та вуглеводням, відносно малі, а їх

інтенсивності суттєво зменшуються після обробки іонами  $\text{Ar}^+$  протягом 5 хв. Тому, як і в олововмісному аналозі  $\text{Tl}_2\text{CdSnSe}_4$  [156], поверхня  $\text{Tl}_2\text{CdGeSe}_4$  також демонструє порівняно незначну гігроскопічність. Така особливість поверхні сполуки  $\text{Tl}_2\text{CdGeSe}_4$  може бути корисною при роботі з нею в пристроях, що працюють в умовах вологості навколишньої атмосфери.

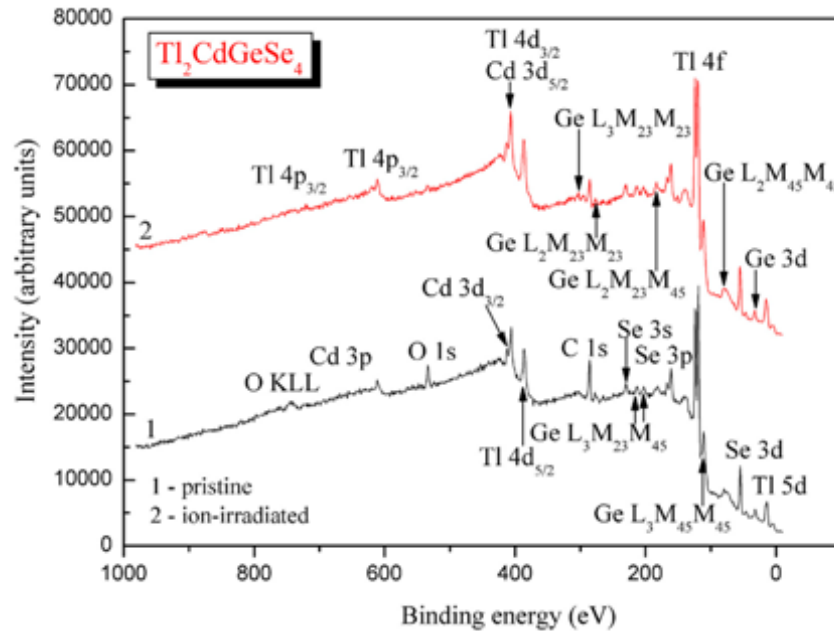


Рис. 5.16. Оглядові XPS-спектри досліджуваної поверхні кристала  $\text{Tl}_2\text{CdGeSe}_4$ : 1 – вихідної та 2 – підданій обробці іонами  $\text{Ar}^+$  [157]

На рис. 5.17 представлено результати вимірювань найбільш релевантних XPS-спектрів основного рівня для атомів, що утворюють кристал  $\text{Tl}_2\text{CdGeSe}_4$ , а спектр XPS, виміряний в області VB, зображено на рис. 5.18. Результати вимірювань XPS, представлені на рис. 5.17 і 5.18 показують, що найбільш інформативні лінії основного рівня, пов'язані з кадмієм, а саме спектри Cd 3d<sub>5/2</sub> і Cd 4d, накладаються в кристалі  $\text{Tl}_2\text{CdGeSe}_4$  на спектри Tl 4d<sub>3/2</sub> і Tl 5d<sub>5/2</sub> відповідно.

Спектри XPS, представлені на рис. 5.17, 5.18 та дані, наведені в табл. 5.18, чітко демонструють, що обробка сполуки  $\text{Tl}_2\text{CdGeSe}_4$  іонами  $\text{Ar}^+$  середньої енергії (3 кВ) не вносить істотні зміни в XPS-спектр. Цей факт свідчить про досить високу хімічну стійкість сполуки  $\text{Tl}_2\text{CdGeSe}_4$  щодо обробки його поверхні іонами  $\text{Ar}^+$ . Подібна особливість є характерною для селеніду  $\text{Tl}_2\text{CdSnSe}_4$  [156].

Як видно з таблиці 5.18, енергії зв'язків електронів основного рівня, пов'язаних з талієм та кадмієм у сполуці  $\text{Tl}_2\text{CdGeSe}_4$  близькі до вимірюваних для селеніду  $\text{Tl}_2\text{CdSnSe}_4$  у роботі [156], оскільки Станум та Германій відносяться до однієї групи періодичної системи та мають спільні властивості.

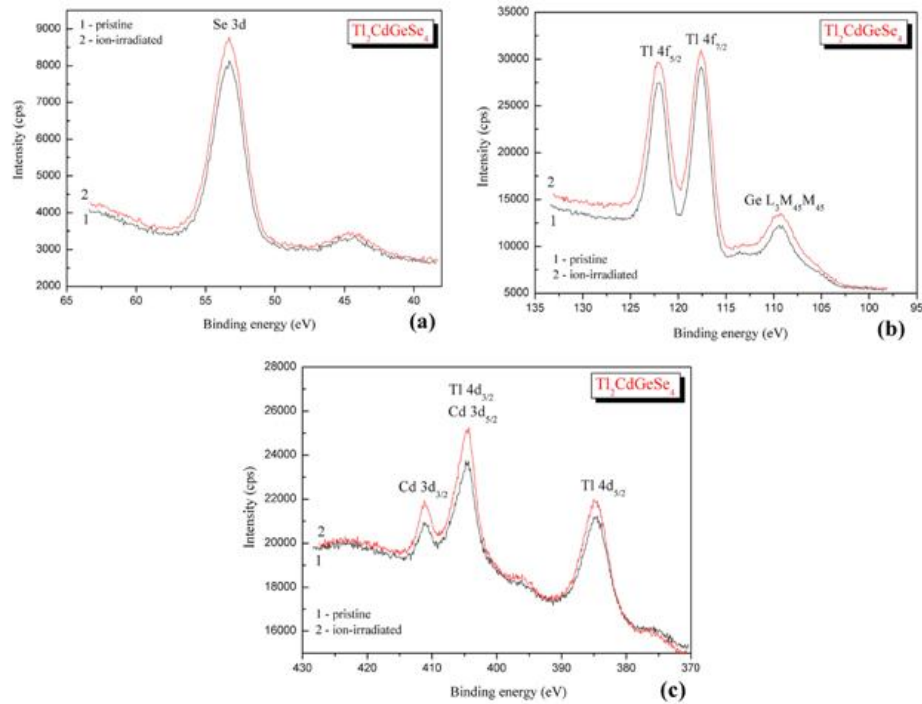


Рис. 5.17. XPS-спектри глибинних рівнів (a) Se 3d, (b) Tl 4f, (c) Cd 3d та поверхні Tl 4d досліджуваної сполуки  $\text{Tl}_2\text{CdGeSe}_4$ : 1 – початкова поверхня та 2 – оброблена іонами  $\text{Ag}^+$

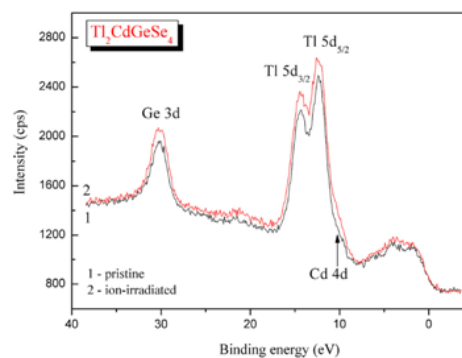


Рис. 5.18. XPS-спектри, виміряні в VB-області досліджуваної поверхні кристала  $\text{Tl}_2\text{CdGeSe}_4$ : 1 – початкової та 2 – підданої обробці іонами  $\text{Ag}^+$

Таблиця 5.18.

Енергії зв'язку (в eV\*) складових атомних внутрішніх рівнів вихідної та обробленої іонами Ar<sup>+</sup> поверхні сполуки Tl<sub>2</sub>CdGeSe<sub>4</sub>

Внутрішній рівень	Tl <sub>2</sub> CdGeSe <sub>4</sub> / вихідна поверхня	Tl <sub>2</sub> CdGeSe <sub>4</sub> / 1.5 keV, оброблена іонами Ar <sup>+</sup>
Tl 4d <sub>5/2</sub>	12,32	12,37
Tl 5d <sub>3/2</sub>	14,36	14,41
Ge 3d	30,19	30,15
Se 3d	53,29	53,42
Ge L <sub>3</sub> M <sub>45</sub> M <sub>45</sub>	109,29	109,35
Tl 4f <sub>7/2</sub>	117,56	117,52
Tl 4f <sub>5/2</sub>	122,07	122,01
Tl 4d <sub>5/2</sub>	384,70	384,78
Cd 3d <sub>5/2</sub>	404,63	404,56
Cd 3d <sub>3/2</sub>	411,23	411,20

Припускаючи вимогу зарядової рівноваги атомів сполуки Tl<sub>2</sub>CdGeSe<sub>4</sub>, можна запропонувати номінальні валентності елементів: Tl<sup>1+</sup>, Cd<sup>2+</sup>, Ge<sup>4+</sup> та Se<sup>2-</sup>. Однак результати XPS-вимірів енергій зв'язку на базовому рівні атомів, що утворюють сполуку Tl<sub>2</sub>CdGeSe<sub>4</sub> (табл. 5.18), з літературними даними [158, 159] показують, що Tl має заряд, трохи менший, ніж +1, тоді як заряд Ge є значно меншим, ніж +4, як очікується, виходячи з рівноваги атомного заряду сполуки Tl<sub>2</sub>CdGeSe<sub>4</sub>. Крім того, незважаючи на те, що лінія Cd 3d<sub>5/2</sub> у сполуці Tl<sub>2</sub>CdGeSe<sub>4</sub> накладає широкий спектр Tl 4d<sub>3/2</sub>, зазначається, що зарядовий стан Cd також менший за +2, як очікується. Вимірювання XPS дозволяють припустити, що хімічні зв'язки (Cd,Ge)–Se в сполуці Tl<sub>2</sub>CdGeSe<sub>4</sub>, крім іонної складової, також повинні мати значну ковалентну складову.

Загалом наведені експериментальні дані дозволяють зробити висновок, що селенід Tl<sub>2</sub>CdGeSe<sub>4</sub> є непрямозонним напівпровідником. Вимірювання коефіцієнта термо-ЕРС вказують на те, що Tl<sub>2</sub>CdGeSe<sub>4</sub> виявляє електропровідність р-типу, як і його олововмісний аналог Tl<sub>2</sub>CdSnSe<sub>4</sub> [156].

### 5.6.3. Електронна структура сполук $\text{Tl}_2\text{CdSi}_3\text{Se}_8$ та $\text{Tl}_2\text{CdGe}_3\text{Se}_8$

**Спектри РФС (XPS).** Оглядові спектри XPS, виміряні для чистих і оброблених іонами  $\text{Ar}^+$  1,5 кеВ поверхонь сполук  $\text{Tl}_2\text{CdSi}_3\text{Se}_8$  і  $\text{Tl}_2\text{CdGe}_3\text{Se}_8$  представлено на рис. 5.19. Ці дані показують присутність атомів, що складають досліджувані сполуки. Виняток становлять функції XPS, пов'язані з вуглецем і киснем. Їх походження пояснюється вуглеводнями та кисневмісними частинками, адсорбованими на поверхні сполук у результаті їх контакту з повітрям лабораторії до початку вимірювань XPS. Зокрема, у випадку обох сполук відносні інтенсивності спектрів C 1s досить низькі, тоді як у випадку кристала  $\text{Tl}_2\text{CdSi}_3\text{Se}_8$  відносна інтенсивність лінії O 1s явно вища, ніж у випадку  $\text{Tl}_2\text{CdGe}_3\text{Se}_8$ , ця лінія є досить низькою за інтенсивністю.

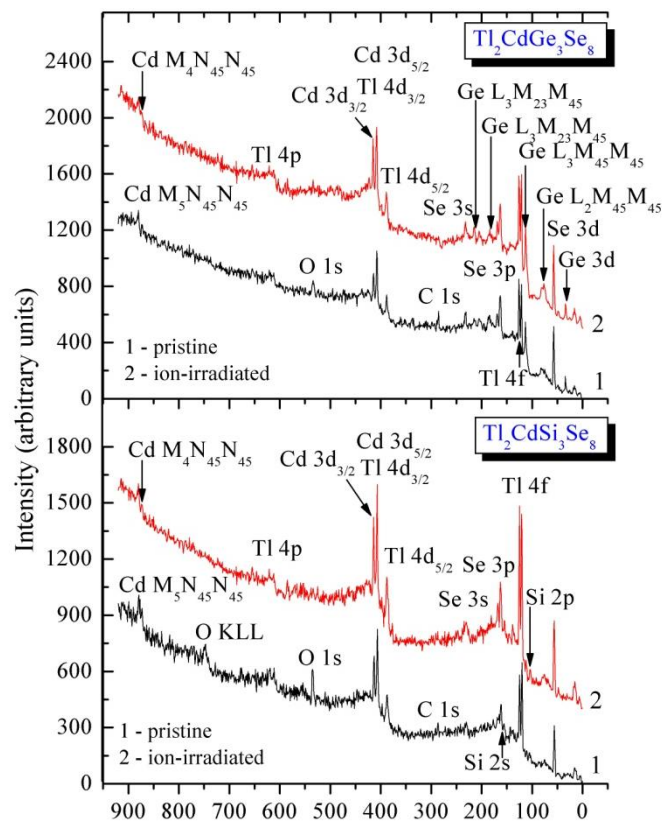


Рис. 5.19. Оглядові XPS-спектри кристалів  $\text{Tl}_2\text{CdSi}_3\text{Se}_8$  і  $\text{Tl}_2\text{CdGe}_3\text{Se}_8$ , виміряні для їх чистих (1) та оброблених (2) іонами  $\text{Ar}^+$  поверхонь з енергією 1,5 кеВ

Причина вищої відносної інтенсивності лінії O 1s у випадку  $\text{Tl}_2\text{CdSi}_3\text{Se}_8$  полягає в тому, що поверхневі атоми кремнію утворюють дуже слабкі зв'язки Si–O за навколишніх умов, оскільки енергія зв'язку станів електронів Si 2p у

такому випадку рівна  $102,78 \pm 0,08$  eV (рис. 5.20 в; табл. 5.19), що відповідає  $\text{Si}^{4+}$ . Додатково з рис. 5.19 видно, що 5-хвилинна обробка сполук  $\text{Tl}_2\text{CdSi}_3\text{Se}_8$  та  $\text{Tl}_2\text{CdGe}_3\text{Se}_8$  іонами  $\text{Ar}^+$  з енергією 1,5 кеВ призводить до майже повного усунення на кривих XPS ліній, пов'язаних з вуглецем і киснем. В останньому випадку енергія зв'язку станів електронів Si 2p дорівнює  $100,72 \pm 0,08$  eV (рис. 5.20; табл. 5.19). Таким чином, сполука  $\text{Tl}_2\text{CdGe}_3\text{Se}_8$  є негігроскопічна, а сполука  $\text{Tl}_2\text{CdSi}_3\text{Se}_8$  має деяку гігроскопічність.

Детальні спектри рівня ядра XPS, пов'язані з атомами, що складають досліджувані сполуки, представлені на рис. 5.20, а їх енергії зв'язку наведені в табл. 5.19.

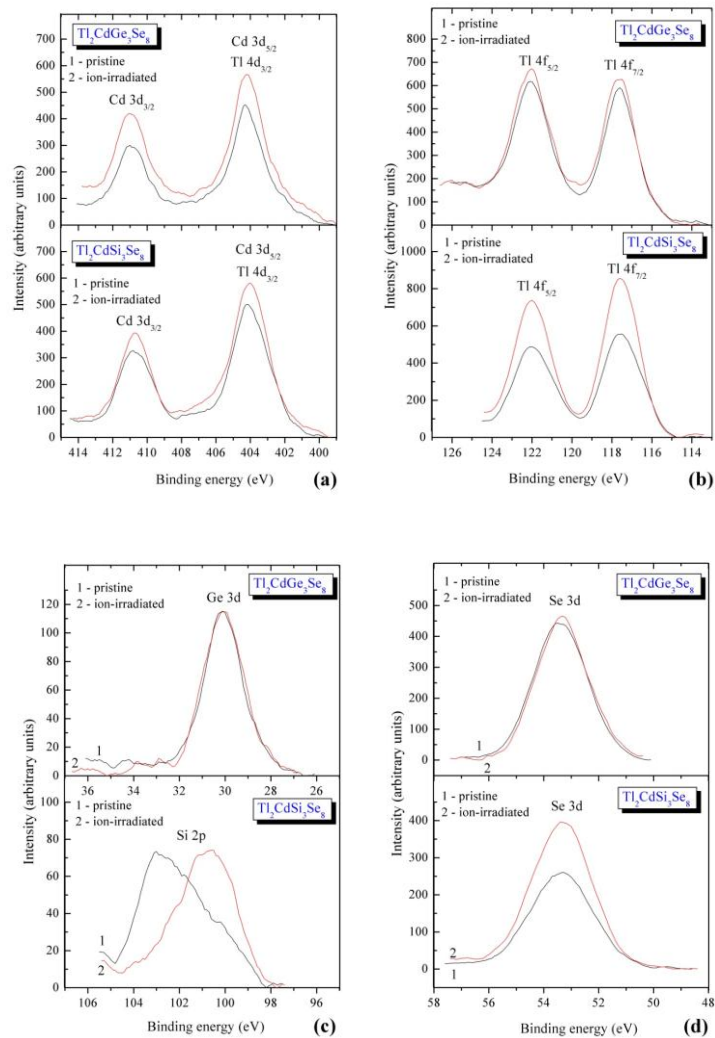


Рис. 5.20. XPS-спектри рівня ядра кристалів  $\text{Tl}_2\text{CdSi}_3\text{Se}_8$  і  $\text{Tl}_2\text{CdGe}_3\text{Se}_8$ , виміряні для їх чистих (1) та оброблених (2) іонами  $\text{Ar}^+$  1,5 кеВ поверхонь: (а) Cd 3d, (б) Tl 4f, (в) Si 2p і Ge 3d, і (д) Se 3d



Як видно з рис. 5.20, обробка сполук  $\text{Tl}_2\text{CdSi}_3\text{Se}_8$  і  $\text{Tl}_2\text{CdGe}_3\text{Se}_8$  іонами  $\text{Ar}^+$  з енергією 1,5 кеВ не викликає зсувів або змін форми XPS-спектрів, асоційованих з талієм, кадмієм, селеном і германієм. Зміни в спектрах рівня ядра XPS Si 2р пов'язані з видаленням частинок, що містять оксид

Таким чином, поверхні сполук  $\text{Tl}_2\text{CdSi}_3\text{Se}_8$  і  $\text{Tl}_2\text{CdGe}_3\text{Se}_8$  досить стійкі до обробки іонами  $\text{Ar}^+$  з енергією 1,5 кеВ.

Відповідно до вимог нейтральності зарядового стану сполук, що розглядаються, їх склади можна вважати такими  $(\text{Tl}^+)_2\text{Cd}^{2+}(\text{Si}^{4+})_3(\text{Se}^{2-})_8$  та  $(\text{Tl}^+)_2\text{Cd}^{2+}(\text{Ge}^{4+})_3(\text{Se}^{2-})_8$ . Тим не менш, порівняння енергій зв'язку, наведених у таблиці 5.19, з літературними даними [160] показує, що зарядові стани атомів Tl у сполуках  $\text{Tl}_2\text{CdSi}_3\text{Se}_8$  та  $\text{Tl}_2\text{CdGe}_3\text{Se}_8$  є трохи менші, ніж +1, як очікувалося. Тоді як зарядові стани атомів Si і Ge значно менші, ніж +4. Ці результати свідчать про існування досить істотних ковалентних складових (крім іонних) для хімічних зв'язків Tl–Se та Si(Ge)–Se у даних сполуках. Можна очікувати, що значна ковалентна складова характерна також для хімічного зв'язку Cd–Se в цих сполуках. Але оцінити зарядові стани атомів Cd у сполуках  $\text{Tl}_2\text{CdSi}_3\text{Se}_8$  та  $\text{Tl}_2\text{CdGe}_3\text{Se}_8$  не вийшло через суперпозицію спектрів Cd  $3d_{5/2}$  та Tl  $4d_{3/2}$  (рис. 5.20 а), а спектр Cd 4d накладається на спектр Tl  $5d_{5/2}$  (рис. 5.21).

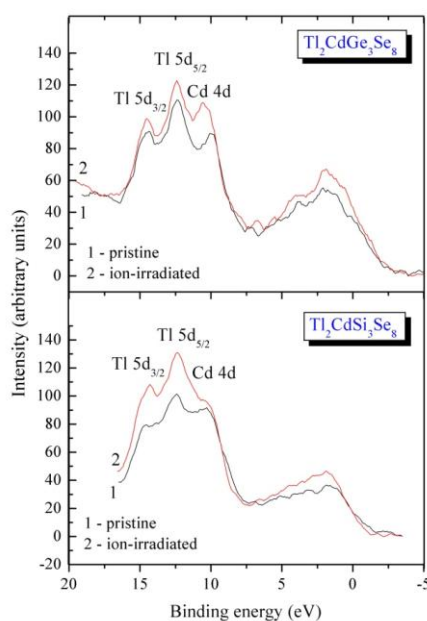


Рис. 5.21. Спектри валентної зони XPS кристалів  $\text{Tl}_2\text{CdSi}_3\text{Se}_8$  і  $\text{Tl}_2\text{CdGe}_3\text{Se}_8$ , виміряні для їх первинної (1) та обробленої (2) іонами  $\text{Ar}^+$  поверхні 1,5 кеВ

Така суперпозиція спектрів не дозволяє оцінити відносний вміст складових атомів у сполуках  $Tl_2CdSi_3Se_8$  та  $Tl_2CdGe_3Se_8$ . Однак поточні вимірювання XPS показують, що істотних змін в енергіях зв'язку електронів основного рівня, пов'язаних з атомами талію, кадмію та селену в послідовності  $Tl_2CdSi_3Se_8 \rightarrow Tl_2CdGe_3Se_8$  не виявлено (рис. 5.20, табл. 5.19). Ці особливості XPS можна пояснити тим, що атоми Si та Ge належать до однієї групи періодичної системи. Крім того, експерименти XPS демонструють, що відносна інтенсивність валентної смуги в порівнянні зі спектрами Tl 5d і Cd 4d збільшується при переході  $Tl_2CdSi_3Se_8 \rightarrow Tl_2CdGe_3Se_8$  (рис. 5.21). Це можна пояснити меншими ефектами фотоіонізації валентних s, p-станів Si порівняно з валентними s, p, d-станами Ge [161].

Таблиця 5.19

Енергії зв'язку (в eV\*) складових атомних внутрішніх рівнів чистих і бомбардованих іонами  $Ar^+$  поверхонь сполук  $Tl_2CdSi_3Se_8$  і  $Tl_2CdGe_3Se_8$

Внутрішній рівень	$Tl_2CdSi_3Se_8$ / вихідна поверхня	$Tl_2CdSi_3Se_8$ / 1.5 keV, оброблена іонами $Ar^+$	$Tl_2CdGe_3Se_8$ / вихідна поверхня	$Tl_2CdGe_3Se_8$ / 1.5 keV, оброблена іонами $Ar^+$
Ge 3d	-	-	30.13	30.07
Se 3d	53.34	53.29	53.44	53.32
Si 2p	102.78	100.72		
Tl 4f <sub>7/2</sub>	117.58	117.55	117.63	117.56
Cd 3d <sub>5/2</sub> **	404.24	404.12	404.39	404.32

\* Точність вимірювання  $\pm 0.08$  eV.

\*\* Суперпозиція зі спектром Tl 4d<sub>3/2</sub>.

Таким чином, поверхні сполук  $Tl_2CdSi_3Se_8$  та  $Tl_2CdGe_3Se_8$  є досить стійкі, при дії на них жорстких умов, як, наприклад, обробки іонами  $Ar^+$  з енергією 1,5 кеВ. Це дозволяє застосовувати дані тетраїри халькогеніди в умовах підвищених вологостей навколишнього середовища.

### 5.7. Спектри оптичного поглинання сполук $\text{Tl}_2\text{CdGe}(\text{Sn})\text{Se}_4$ та $\text{Tl}_2\text{CdSi}(\text{Ge})_3\text{Se}_8$

**Оптичні властивості монокристалу  $\text{Tl}_2\text{CdSnSe}_4$ .** Спектральна залежність коефіцієнта поглинання  $\alpha$  на краю області фундаментального поглинання при 300 К монокристалу  $\text{Tl}_2\text{CdSnSe}_4$  зображена на рис. 5.22 *a*. Енергія забороненої зони була оцінена за методикою Таука [138], відповідно до якої в області краю фундаментального поглинання при  $\alpha \geq 10^3 \text{ cm}^{-1}$  вона описується виразом  $(\alpha h\nu)^{1/N} = f(h\nu)$ , де  $N$  – показник, який дорівнює 1/2, 3/2, 2 або 3, залежно від виду електронних переходів, що відповідає за поглинання ( $N = 1/2$  для прямих дозволених переходів,  $N = 3/2$  для прямих заборонених переходів,  $N = 2$  для непрямих дозволених переходів і  $N = 3$  для випадку непрямих заборонених переходів). З виразу випливає, що екстраполяція лінійної частини графіка на вісь енергії дозволяє визначити ширину забороненої зони досліджуваного матеріалу. Оцінка забороненої зони характеризує прямі дозволених переходи для даного матеріалу (рис. 5.22 *b*). Визначено, що ширина забороненої зони становить 1,32 еВ.

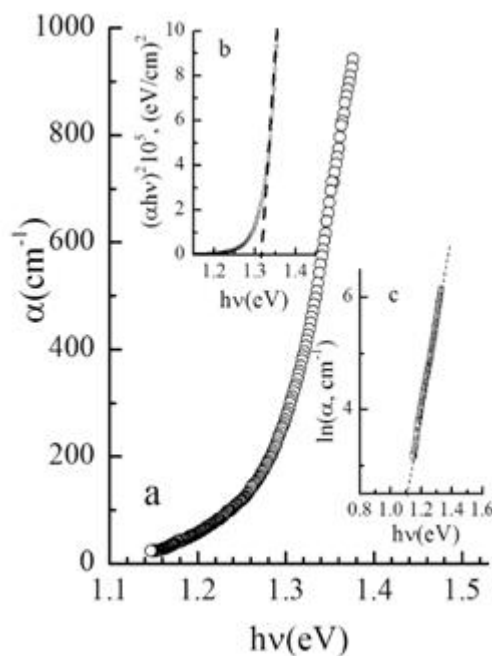


Рис. 5.22. Спектральний розподіл коефіцієнта поглинання при 300 К (*a*), залежність оцінки забороненої зони (*b*) та енергія Урбаха (*c*) для кристалу  $\text{Tl}_2\text{CdSnSe}_4$

Спектральна поведінка розширеного експоненціального "хвоста" нижче області сильного поглинання підкоряється правилу Урбаха [144]. Енергію Урбаха  $E_U = \Delta(h\nu)/\Delta(\ln \alpha)$  було визначено з експериментальних результатів, представлених на рис. 5.22 с. Значення  $E_U = 64 \text{ meV}$  характерне для багатокомпонентних напівпровідникових сполук [162].

Кристал  $\text{Tl}_2\text{CdSnSe}_4$  є світлочутливим напівпровідником, а спектральний розподіл фотопровідності представлений на рис. 5.23. Максимум фотопровідності при  $\lambda = 960 \text{ нм}$  лежить в діапазоні фундаментальної смуги поглинання, а відповідна енергія  $1,29 \text{ eV}$  при  $T = 300 \text{ K}$  добре узгоджується з шириною забороненої зони, визначеною за спектральною залежністю коефіцієнта поглинання. Також дана сполука виявляє провідність р-типу. Тип електропровідності визначали шляхом вимірювання знака коефіцієнта термо-ЕРС.

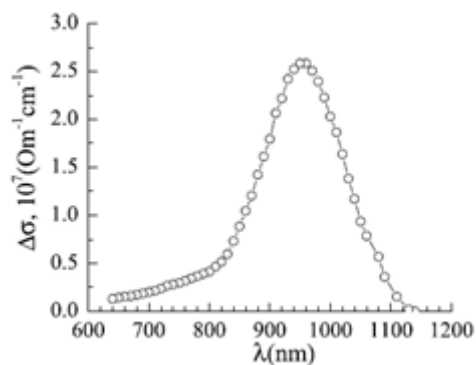


Рис. 5.23. Спектральна залежність фотопровідності для кристалу  $\text{Tl}_2\text{CdSnSe}_4$

**Оптичні властивості сполуки  $\text{Tl}_2\text{CdGeSe}_4$ .** Результати визначення величини забороненої зони за допомогою методу Таука [138] з коефіцієнта поглинання  $\alpha$ , виміряного при  $300 \text{ K}$ , представлено на рис. 5.24. З цих результатів очевидно, що край поглинання справедливо зображено за допомогою виразу  $(\alpha h\nu)^{1/N} = f(h\nu)$  з  $N = 2$ . Це говорить про те, що заборонена зона сполуки  $\text{Tl}_2\text{CdGeSe}_4$  характеризується непрямыми дозволеними переходами. Значення забороненої зони було визначено при кімнатній температурі та становить  $1,52 \text{ eV}$ .

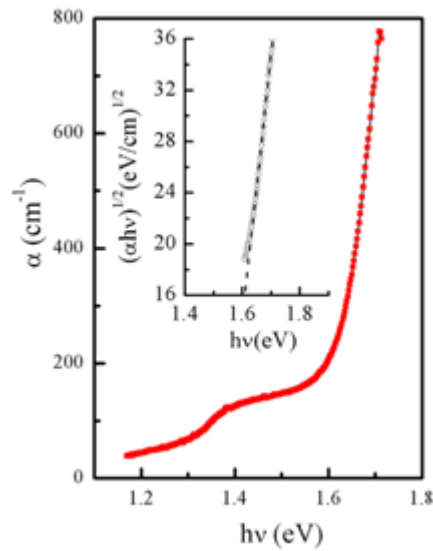


Рис. 5.24. Крива коефіцієнта поглинання, виміряного при 300 К та графік Таука виразу  $(\alpha hv)^{1/N} = f(hv)$  з  $N = 2$  для сполуки  $\text{Tl}_2\text{CdGeSe}_4$  [155]

**Оптичні властивості сполук  $\text{Tl}_2\text{CdGe}(\text{Sn})\text{Se}_4$  та  $\text{Tl}_2\text{CdSi}(\text{Ge})_3\text{Se}_8$ .**  
Спектральну залежність коефіцієнта поглинання  $\alpha$  на краю області основного поглинання сполук  $\text{Tl}_2\text{CdSi}_3\text{Se}_8$  та  $\text{Tl}_2\text{CdGe}_3\text{Se}_8$  наведено на рис. 5.25.

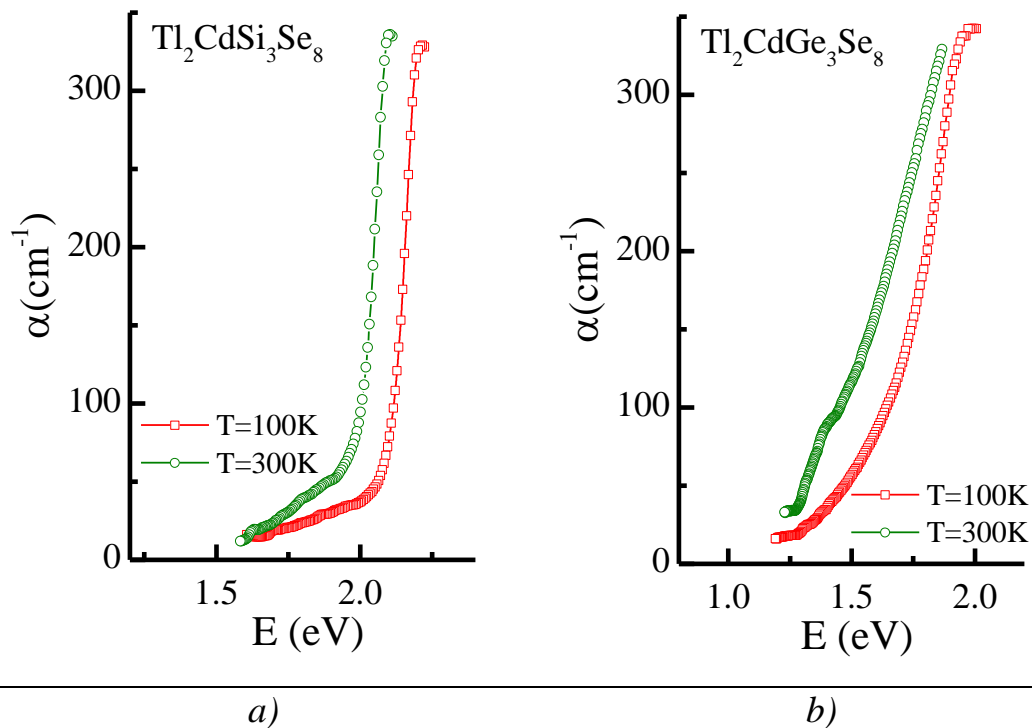


Рис. 5.25. Спектральний розподіл коефіцієнта поглинання кристалів  $\text{Tl}_2\text{CdSi}_3\text{Se}_8$  (a) та  $\text{Tl}_2\text{CdGe}_3\text{Se}_8$  (b) при 100 і 300 К

Результати оцінки  $E_g$  на рівні  $\alpha = 300 \text{ cm}^{-1}$  дорівнюють 2,10 eV при 300 K та 2,21 eV при 100 K для  $\text{Tl}_2\text{CdSi}_3\text{Se}_8$ ; 1,86 eV при 300 K та 1,97 eV при 100 K для  $\text{Tl}_2\text{CdGe}_3\text{Se}_8$ . Як видно з отриманих результатів (Рис. 5.25) додаткове введення до матриці  $\text{Tl}_2\text{Se}+\text{CdSe}$  диселеніду германію ( $\text{GeSe}_2$ ) сприяє збільшенню ширини забороненої зони досліджуваних кристалів, оскільки  $E_g$   $\text{GeSe}_2$  становить 2,74 eV [163], що є більше, ніж значення  $E_g$  для вихідних матриць [156-157]. Аналогічний результат був отриманий при додавання дисульфідів та диселенідів кремнію та германію до вихідних матриць в роботах [164-165]. Разом з тим, згідно рентгеноструктурного аналізу при переході від кристалів  $\text{Si}$  до кристалів з  $\text{Ge}$  параметри ґратки збільшуються, що призводить до зменшення  $E_g$ . Дане твердження добре узгоджується з експериментами по гідростатичному стиску кристалів, а саме, об'ємний гідростатичний тиск призводить до зменшення міжатомної відстані та збільшення  $E_g$  [166-167].

Важливою характеристикою напівпровідників, яка визначає основну мету їх практичного застосування, є температурна зміна забороненої зони [139]. Зміна енергії забороненої зони з температурою пов'язана зі змінами частоти фононів, які стимулюють різні ефекти, такі як теплове розширення решітки, збільшення електрон-фононного зв'язку і, отже, взаємне відштовхування внутрішньозонних електронних станів [143]. Встановлено, що з підвищенням температури краї зони провідності і валентної зони починають помітно проникати в заборонену зону, що в кінцевому підсумку призводить до її зменшення.

## 5.8. Висновки до розділу 5

Вперше розшифровано кристалічну структуру десяти нових тетрарних халькогенідів: методом монокристалу для  $\text{Tl}_2\text{CdGe}_3\text{S}_8$  (*III*  $P2_12_12_1$ ) та методом порошку ще для 9 нових сполук, з яких п'ять складу 2:1:1:4 ( $\text{Tl}_2\text{CdSiSe}_4$ ,  $\text{Tl}_2\text{CdGeSe}_4$ ,  $\text{Tl}_2\text{CdSnSe}_4$ ,  $\text{Tl}_2\text{CdSiTe}_4$ ,  $\text{Tl}_2\text{HgSiTe}_4$ ) належать до тетрагональної сингонії, *III*  $I-42m$ ; два складу 2:1:2:6 належать до тригональної  $\text{Tl}_2\text{CdGe}_2\text{S}_6$  (*III*

R3) та гексагональної  $Tl_2CdSn_2S_6$  (ІІІ Р6<sub>3</sub>/mnc) сингоній, ще два складу 2:1:3:8  $Tl_2CdSi(Ge)_3Se_8$  кристалізуються в ромбічній сингонії, ІІІ Р2<sub>1</sub>2<sub>1</sub>2<sub>1</sub>.

Розчин-розплавним методом одержано монокристал сполуки  $Tl_2CdSnSe_4$  методом Бріджмена-Стокбаргера та полікристали сполук  $Tl_2CdGeSe_4$ ,  $Tl_2CdSi(Ge)_3Se_8$ .

Проведено дослідження електронної структури чотирьох вищезгаданих халькогенідів та встановлено, що домінуючим для них є ковалентний полярний зв'язок. Експериментальні XPS-вимірювання, проведені для сполук  $Tl_2CdSn(Ge)Se_4$  та  $Tl_2CdSi(Ge)_3Se_8$ , оброблені іонами Ar<sup>+</sup> середньої енергії, показують, що їх поверхні є досить стабільні.

Досліджено оптичні та фотоелектричні властивості сполук  $Tl_2CdSn(Ge)Se_4$  та  $Tl_2CdSi(Ge)_3Se_8$ . Енергія забороненої зони ( $E_g$ ) монокристалу  $Tl_2CdSnSe_4$ , оцінена за коефіцієнтом оптичного поглинання при 300 К, становить 1,32 еВ, що добре узгоджується зі значенням 1,29 еВ, розрахованим за результатами вимірювань fotocутливості. Значення коефіцієнта адсорбції для  $Tl_2CdGeSe_4$  було визначено при кімнатній температурі та дорівнює 1,52 еВ. Для сполуки  $Tl_2CdSi_3Se_8$  значення коефіцієнта оптичного поглинання становить 1.2 та 2.2 еВ при 100 та 300 К відповідно. Для селеніду  $Tl_2CdSi_3Se_8$  результати оцінки  $E_g$  на рівні  $\alpha = 300 \text{ cm}^{-1}$  дорівнюють 2,10 еВ при 300 К та 2,21 еВ при 100 К. Для сполуки  $Tl_2CdGe_3Se_8$  ці значення становлять 1,86 еВ при 300 К та 1,97 еВ при 100 К.

Ці властивості характеризують вищеописані тетрарні селеніди як перспективні матеріали для використання в тонкоплівкових сонячних елементах, оптоелектроніці, а також у високоефективних фотокаталітичних пристроях.

**СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ**

- [1] Kabre S. Sur le diagramme de phases du system thallium – soufre / S. Kabre, M. Guitlard, S. Fhahaut // *C. R. Acad. Sci. Paris.* – 1974. – № 16. – P. 1043–1046.
- [2] Vassiliev V. P. Tl–S phase diagram, structure and thermodynamic properties / V. P. Vassiliev, V. S. Minaev // *J. Optoelectronics and Advanced Materials.* – 2008. – V. 10, № 6. – P. 1299–1305.
- [3] Tl<sub>2</sub>S: Re-Determination of Crystal Structure and Stereochemical Discussion / G. Giester, C. L. Lengauer, E. Tillmanns, J. Zemmann // *J. Solid State Chem.* – 2002. – V. 168. – P. 322–330.
- [4] Васильев В. П. Термодинамические свойства металлических сплавов / Васильев В. П., Никольская А. В., Герасимов Я. И. *ЭЛМ*, 1975. – С. 40–46.
- [5] Vasilyev V.P., Minaev V.S., Batyunya L.P. Thermodynamic properties, phase diagrams and glass-formation of thallium chalcogenides. *Chalcogenide Letters*, 2013, V. 10 (11), P. 485 - 507.
- [6] Hansen H., Anderko K. *Constitution of Binary Alloys*. McGraw-Hill. New York. 1965.
- [7] Абрикосов Н. Х. Полупроводниковые халькогениды и сплавы на их основе / Абрикосов Н. Х., Банкина В. Ф., Порецкая Л. В. и др. – М.: Наука, 1975. – 219 с.
- [8] Vassiliev V.P., Nikoliskaja A.V., Gerassimov Ja.I. (1971) Thermodynamic investigation of thallium-selenium system by the electromotive force method. *J. Phys. Chem.* Vol.45, N. 8, P. 2061-2064.
- [9] Morgant G., Legendre B., Maneglier Lacordaire S., Souleau C. Le diagramme d'equilibre entre phase du systeme thalium-selenium. Relation avec les domaines d'existence de verre. *Anales de Chimie*, 1981. V.6. P. 315-326.
- [10] Römermann F., Feutelais Y., Fries S. G., Blachnik R.. Phase diagram experimental investigation and thermodynamic assessment of the thallium–selenium system. *Intermetallics*, 8(1), 53–65 (2000) doi:10.1016/s0966-9795(99)00068-0.
- [11] Асадов М.М., Бабанлы М.В., Кулиев А.А. Фазовые равновесия в системе Tl–Te. *Изв. Акад. Наук СССР, Неорг. Матер.*, 13(8), 1407-1410 (1977).



- [12] Oh C. S., Lee D. N. Assessment of the Te-Tl (tellurium-thallium) system. *J. Phase Equilib.* (1993). 14, P. 197–204. <https://doi.org/10.1007/BF02667808>
- [13] Record M.C., Feutelais Y., Lukas H.L.. Phase diagram investigation and thermodynamic evaluation of the thallium-tellurium system *Z. Metallkd.* (1997) 88, P. 45–54.
- [14] Філеп М.Й., Сабов М.Ю., Погодін А.І., Малаховська Т.О. Стабільність фаз  $Tl_5Te_3$  та  $Tl_2Te$  // *Наук. вісник Ужгородського ун-ту. Серія "Хімія"*.–2017.– 2 (38).– С. 14-17.
- [15] Стасова М.М. Электронографическое определение структуры  $Tl_2Se$  / М.М. Стасова, Б.К. Вайнштейн // *Кристаллография – 1958.* – Т. 3, № 2. – С. 141–147.
- [16] Cerny R., Joubert J.M., Filinchuk Ya., Feutelais Y..  $Tl_2Te$  and its relationship with  $Tl_5Te_3$ . *Acta Crystallographica, Section C: Crystal Structure Communications*, 2002, 58, i63. Режим доступа: <https://doi.org/10.1107/S0108270102005085>
- [17] Касанджан Б.И., Лобанов А.А., Селин Ю.И., Цуриков А.А. Электропроводность и термо-е.д.с. халькогенидов таллия состава  $Tl_2B^{VI}$  в жидком состоянии. Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1971. 6. 1061–1062.
- [18] The Materials Project. Materials Data on  $Tl_2Te$  by Materials Project. United States: N. p., 2020. Режим доступа: <https://doi.org/10.17188/1277004>
- [19] Woodbury H.H. Measurement of the Cd – CdS liquidus. *J. Phys. Chem. Solids.* 1963 (24) 881-884.
- [20] Хансен М., Андерко К. Структуры двойных сплавов. – М. Металлургия, 1962. Т.1. – 608 с.
- [21] Addamiano A. The melting point of cadmium sulfide // *J.Phys.Chem/* – 1957. 61(9) 1253–1254.
- [22] Ohata K., Sataie J., Tanaka T. Phase diagram of CdS-CdTe pseudobinary system. – *Jap. J. Appl. Phys.* – 1973. – V. 12(8).– P. 1198–1204.
- [23] Буденная Л.Д., Мизецкая И.Б., Лужная Н.П. и др. Образование твердых растворов при взаимодействии теллурида и сульфида кадмия // *Квантовая электроника.* – К.: Наукова думка.– 1978. В.15.– С. 97–106.
- [24] Marble C.B., O'Connor S.P., Nodurft D.T. *and other.*, "Zinc selenide: an extraordinarily nonlinear material," Proc. SPIE 10528, Optical Components and

Materials XV, 105281X (22 February 2018); Режим доступу:  
<https://doi.org/10.1117/12.2291305>.

[25] Herring C. Effect of change of scale on sintering phenomena/ C. Herring // J. Appl. Phys. 1950. Vol. 21. P. 301-303.

[26] Акчурин М.Ш., Гайнутдинов Р.В., Закалюкин Р.М., Каминский А.А. Модель залечивания пор при получении оптических керамик // Доклады академии наук, 2007, том 415, № 3, с. 322-324.

[27] Lange F.F. Sinterability of Agglomerated Powders / F.F. Lange // J. Am. Ceram. Soc. 1984. Vol. 67. P. 83-89.

[28] Hankare P.P., Chate P.A., Sathe D.J., Patil A.A. Effect of air annealing on structural, optical, microscopic, electrical properties of cadmium selenide thin films. J Mater Sci: Mater Electron (2009) 20:776–781; Режим доступу:  
<https://doi.org/10.1007/s10854-008-9801-3>

[29] Махній О. В. Структурні та люмінесцентні властивості гетерошарів  $\alpha$ -CdSe / О. В. Махній, М. М. Сльотов, І. М. Фодчук // Науковий вісник Чернівецького університету. Фізика. - 1998. - Вип. 29. - С. 98-104. - Режим доступу:  
[http://nbuv.gov.ua/UJRN/Nvchnufe\\_1998\\_29\\_18](http://nbuv.gov.ua/UJRN/Nvchnufe_1998_29_18)

[30] Photovoltaics Report. Fraunhofer institute for solar energy systems ISE. Freiburg, 22 June 2012. Режим доступу:  
<https://web.archive.org/web/20121105154721/http://www.ise.fraunhofer.de/de/downloads/pdf-files/aktuelles/photovoltaics-report.pdf>.

[31] Baker I.M., Properties of Narrow Gap Cadmium-Based Compounds, EMIS Datareviews Series No. 10 (1994) 323.

[32] McCandless B.E., Youm I., Birkmire R.W. Optimization of vapor post-deposition processing for evaporated CdS/CdTe solar cells. Progress in Photovoltaics: Research and Applications, 7, 21–30 (1999).

[33] Cunningham D., Ribcich M., Skinner D., Cadmium telluride PV module manufacturing at BP Solar, Prog. Photovolt. 10 (2002) 159–168.

[34] Britt J., Ferekides C., Thin film CdS/CdTe solar cell with 15.8% efficiency, Appl. Phys. Lett. 62 (1993) 2851–2852.

- [35] Basol B.M., High efficiency electrodeposited heterojunction solar cell, *J. Appl. Phys.* 55 (1984) 601–603.
- [36] Sordo S.D., Abbene L., Caroli E., Mancini A.M., Zappettini A., Ubertini P., Progress in the development of CdTe and CdZnTe semiconductor radiation detectors for astrophysical and medical applications. *Sensors* 9 (2006) 3491–3526.
- [37] Okamoto T., Yamada A., Konagai M., Optical and electrical characterisation of highly efficient CdTe thin film solar cells, *Thin Solid Films* 387 (2001) 6–10.
- [38] Lalitha S., Sathymoorthy R., Senthilarasu S., Subbarayan A., Natarajan K., Characterisation of CdTe thin film—dependence of structural and optical properties on temperature and thickness, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 82 (2004) 187–199.
- [39] A. Brown, B. Lewis. *J. Phys. Chem. Sol.* 1962, 23 (11).
- [40] Блецкан Д. И. Кристаллические и стеклообразные халькогениды Si, Ge, Sn и сплавы на их основе.— Ужгород: Закарпаття, 2004. — 290 с.
- [41] Conroy Z. Electrical Properties of the Group IV Disulfides  $TiS_2$ ,  $ZrS_2$ ,  $HfS_2$  and  $SnS_2$  / Z. Conroy, K. Park // *Inorgan. Chem.* — 1968. — V. 7, № 3. — P. 459–463.
- [42] Okamoto H. Se-Si (Selenium-Silicon) // *Journal of Phase Equilibria.* — 2000. — Т. 21. — С. 499. — doi:10.1361/105497100770339815.
- [43] Абрикосов Н. Х., Банкаина В. Ф., Порецкая Л. В. [и др.]. Полупроводниковые соединения, их получение и свойства. — Москва: Наука, 1967. 219 с.
- [44] Караханова М.И. О диаграмме плавкости системы олово–селен / М. И. Караханова, А. С. Пашинкин, А. В. Новоселова // *Изв. АН СССР. Неорган. материалы* — 1966. — Т. 2. — С. 1186–1189.
- [45] Dembovskii S.A., Vinogradova G.Z., Pashhinkin A.S., Crystallization of Glasses of the Ge-Se System. *Russ. J. Inorganic Chem.*, 10(7), 903-905 (1965).
- [46] Mishra R., Mishra P.K., Phapale S., Babu P.D., Sastry P.U., Ravikumar G., Yadav A.K.. Evidences of the existence of  $SiTe_2$  crystalline phase and a proposed new Si–Te phase diagram. *Journal of Solid State Chemistry* 237 (2016) 234–241.
- [47] Davey T.G., Baker E.H., A note on the Si-Te phase diagram. *J. Mater. Sci. Lett.*, 15, 1601-1602 (1980). <https://doi.org/10.1007/bf00752149>.

- [48] Bailey L.G. Preparation and properties of silicon telluride. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. 1966, 27 (10), 1593-1598. [https://doi.org/10.1016/0022-3697\(66\)90237-X](https://doi.org/10.1016/0022-3697(66)90237-X).
- [49] Domingo G. Itoga R.S., Kannewurf C.R. Fundamental optical absorption in  $\text{SnS}_2$  and  $\text{SnSe}_2$  // *Phys. Rev. B*. – 1966. – V. 143(2). – P. 536–541.
- [50] Wang J., Marple M., Lee K., Sen S., Kovnir K. Synthesis, crystal structure, and advanced NMR characterization of a low temperature polymorph of  $\text{SiSe}_2$ . *J. Mater. Chem. A*, 2016, 4, 11276-11283. DOI: 10.1039/C6TA04085C.
- [51] Один И.Н. Р<sub>общ</sub>-Т-х-диаграмма состояния системы Si–Se и тензиметрическое определение границ областей гомогенности халькогенидов кремния // И. Н. Один, В. А. Иванов // *Журн. неорг. химии*. – 2000. – Т. 45, № 1. – С. 102–104.
- [52] Блецкан Д.И. Кристаллические и стеклообразные халькогениды Si, Ge, Sn и сплавы на их основе. – Ужгород: Закарпаття, 2004. – 290 с.
- [53] Weiss A., Weiss A., Zur Kenntnis von Siliciumditellurid. *Z. Anorg. Allg. Chem.* 273 (1953) 124–128. [doi.org/10.1002/zaac.19532730303](https://doi.org/10.1002/zaac.19532730303).
- [54] Rau J.W., Kannewurf C.R. Intrinsic absorption and photoconductivity in single crystal  $\text{SiTe}_2$ . *J. Phys. Chem. Solids*. 1966. Vol. 27, pp. 1097-1101.
- [55] Dittmar G. Die Kristallstruktur von germanium diselenid / G. Dittmar, H. Schafer // *Acta Cryst. B*. – 1976. – V. 32. – P. 2726–2728.
- [56] Busch G. Structur, elektrische und thermoelektrische Eigenschaften von  $\text{SnSe}_2$  / G. Busch, C. Frohlich, F. Hulliger, E. Steimeier // *Helv. Phys. Acta*. – 1961. – V. 34, № 4. – P. 359–368.
- [57] Babanly M.B. *et al.* The  $\text{Tl}_2\text{S}$ – $\text{CdS}$  phase diagram. *Zhurn. neorgan. khimii*, 1986 31(10) 2634.
- [58] Guseinov F.H. Phase equilibria and intermolecular interaction in the  $\text{TlSe}$  ( $\text{Tl}_2\text{Se}$ )– $\text{CdSe}$  systems (in Russian) / F. H. Guseinov, M. B. Babanly, A. A. Kuliev // *Zhu'rn, neorgan, khimii*. – 1981.– № 26(1). – P. 215–217.
- [59] Mucha I. Phase studies on the quasi-binary thallium(I) selenide–cadmium selenide system / I. Mucha, K. Wiglusz // *Thermochimica Acta*. – 2011. – № 526(1). – P. 107–110.

- [60] Лазарев В. Б. Фазовые равновесия в системах  $Tl_2S(Se)-SiS_2(Se_2)$  / В. Б. Лазарев, Е. Ю. Переш, В. И. Староста // Журн. неорг. химии. – 1983. – Т. 28, № 8. – С. 2097–2099.
- [61] Лазарев В. Б. Фазовые равновесия в системах  $Tl_2S(Se)-SiS_2(Se_2)$  / В. Б. Лазарев, Е. Ю. Переш, В. И. Староста // Журн. неорг. химии. – 1983. – Т. 28, № 8. – С. 2097–2099.
- [62] Eulenberger G. Structures of Tetrathallium(I) Tetrathiosilicate(IV) and Tetrathallium(I) Tetraselensilicate(IV) / G. Eulenberger // Acta Cryst. C. – 1986. – V. 42. – P. 528–534.
- [63] Староста В.И. Фазовые равновесия и свойства соединений системы  $Tl_2S-GeS_2$  / В. И. Староста, В. Б. Лазарев, Е. Ю. Переш, В. В. Мудрый // Журн. неорг. химии. – 1984. – Т. 29, № 12. – С. 3131–3136.
- [64] Глух О. С. Фазові рівноваги та властивості проміжних сполук у системі  $Tl_2Se-GeSe_2-SnSe_2$  : автореф. дис. на здобуття наук. ступеня канд. хім. наук : спец. 02.00.01 «Неорганічна хімія» / О. С. Глух. – Ужгород, 2007. – 18 с.
- [65] Туркина Е.Ю. Взаимодействие компонентов в тройной системе  $Tl-Ge-Se$  по разрезам  $Tl_2Se-GeSe_2$  и  $TlSe-Ge$  / Е. Ю. Туркина, И. И. Кожина, Г. М. Орлова, А. А. Образцов // Журн. неорг. химии. – 1978. – Т. 23, № 2. – С. 497–501.
- [66] Староста В. И. Взаимодействие в системах  $Tl_2S(Se)-Si(Ge,Sn)S_2(Se_2)$  и получение монокристаллов образующихся сложных халькогенидов: автореф. дис. на соиск. науч. степени канд. хим. наук: спец. 02.00.01 «Неорганическая химия» / В. И. Староста. – Ужгород, 1984. – 22 с.
- [67] Бабанлы М. Б. Системы  $Tl_2Se-GeSe_2$  и  $TlSe-GeSe(GeSe_2)$  / М. Б. Бабанлы, Н. А. Кулиева // Журн. неорг. химии. – 1983. – Т. 28, № 6. – С. 1557–1560.
- [68] Eulenberger G. Kristallstruktur des Thallium(I)thiogermanats  $Tl_4Ge_4S_{10}$  / Eulenberger G. // Acta Cryst. B. – 1976. – № 32. – P. 3059–3063.
- [69] Eulenberger G. Tetrathallium(I)-di-mue-thio-tetrathiodigermanate / G. Eulenberger // Acta Cryst. B. – 1978. – № 34. – P. 2614–2616.
- [70] Eulenberger G. Die Kristallstruktur des Thallium(I)thiogermanats  $Tl_4GeS_4$  / G. Eulenberger // Z. Krist. – 1977. – № 145. – P. 427–436.

- [71] Eulenberger G.  $Tl_4Ge_4Se_{10}$ , ein Thallium(1)selenogermanat mit adamantanalogem Anion  $(Ge_4Se_{10})^{(4-)}$  / G. Eulenberger // Z. Naturforsch. B. – 1981. – V. 36. – P. 521–523.
- [72] Eulenberger G. Ternaire Thallium chalcogenide mit  $Tl_4Ge_2S_6$ -Struktur / G. Eulenberger // Monatsh. Chem. – 1982. – V. 113. – P. 859–867.
- [73] Glukh O.S. Crystal structure of the  $Tl_4GeSe_4$  / O. S. Glukh, M. Yu. Sabov, I. E. Barchij, V. V. Pavlyuk, B. Marciniak // Chem. Met. Alloys. – № 2. – 2009. – P. 10–14.
- [74] Готук А. А. Исследование фазовых равновесий и термодинамических свойств систем, образованных халькогенидами таллия и олова (свинца) : автореф. дис. на соиск. науч. степень канд. хим. наук : спец. 02.00.01 «Неорганическая химия» / А. А. Готук. – Баку, 1978. – 18 с.
- [75] Ajavon A. Section  $SnS_2-Tl_2S$  du systeme ternaire Thallium – Etain – Soufre / A. Ajavon, R. Eholie, Y. Piffard, M. Tornoux // Rev. Chim. Miner. – 1983. – V. 20. – № 3. – P. 421–425.
- [76] Houenou P. Etude du systeme  $SnSe_2-Tl_2Se$  / P. Houenou, R. Eholie // C. R. Acad. Sc. Paris. – 1976. – V. 283. – № 16. – P. 731–733.
- [77] Mucha I, Wiglusz K, Sztuba Z, Gawel W. Solid-liquid equilibria in the quasi-binary thallium(I) selenide-tin(IV) selenide system. Calphad-Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry. (2009) 33, 545-549.
- [78] Eulenberger G.  $Tl_2Sn_2S_5$ , ein Thallium(I)thiostannat(IV) mit fünffach koordiniertem Zinn / G. Eulenberger // Z. Naturforsch. B. – 1981. – V. 36. – P. 687–690.
- [79] Klepp K. O.  $Tl_2SnS_3$  – ein Thiostannat mit  $(SnS_3^{(2-)})$  Ketten / K. O. Klepp // Monatsh. Chem. – 1984. – V. 115. – P. 1133–1142.
- [80] Klepp K. O. Darstellung und Kristallstruktur von  $Tl_4TiS_4$ ,  $Tl_4SnS_4$  und  $Tl_4TiSe_4$  / K. O. Klepp // Z. Naturforsch. B. – 1984. – V. 39. – P. 705–712.
- [81] Jaulmes S. Structure cristalline du seleniure d’etain(IV) et de thallium(I) :  $Tl_2SnSe_3$  / S. Jaulmes, P. Houenou // Mater. Res. Bull. – 1980. – V. 15. – P. 911–915.

- [82] Akinocho G. Etude structurale de  $Tl_4SnSe_4$  / G. Akinocho, P. Houenou, S. Oyetola, R. Eholie, J. C. Jumas, J. Olivier-Fourcade, M. Maurin // *J. Solid State Chem.* – 1991. – V. 93. – P. 336–340.
- [83] Пат. 43564 Україна МПК Н 01 L 35/12. Термоелектричний матеріал / Малаховська Т. О., Сабов М. Ю., Переш Є. Ю., Галаговець І. В., Беца В. В.; заявник і власник патенту ДВНЗ «УжНУ». – № 43564, заявл. 04.03.09.; опубл. 25.08.09., Бюл. № 16.
- [84] Радауцан С.И., Иванова Р.А. Образование твердых растворов на основе сложных соединений типа  $A^{II}B^{IV}C^{IV}_3$  // *Изв. АН МССР.* 1961, 10(88) С. 64-69.
- [85] Hahn H., Lorent C. Untersuchungen über ternare Chalkogenide. Über ternare Sulfide und Selenide des Germaniums mit Zink, Cadmium und Quecksilber // *Naturwis.*- 1958. Н. 24.- S/ 621-622.
- [86] Корень Н.Н., Матяс Э.Е., Шрубова Э.Ф. и др. О синтезе тройных соединений  $Zn_2GeSe_4$  и  $ZnGeSe_3$  // *Изв.АН СССР. Неорган. материалы.*-1984, 20 (11), С. 1924-1925.
- [87] Олексеюк І.Д., Парасюк О.В., Піскач Л.В. та ін. Квазіпотрійні халькогенідні системи. Т.1. – Луцьк: “Вежа” ВДУ ім. Лесі Українки, 1999. – 168 с.
- [88] Galliulin E.A., Odin I.N., Novoselova A.V.,  $ZnSe-SnSe$ ,  $ZnSe-SnSe_2$ ,  $CdSe-SnSe_2$  systems. *Zh. Neorg. Khim.* (1982) v. 27(1); p. 266-268.
- [89] Dudchak, I.V., Piskach, L.V. (2003). Phase equilibria in the  $Cu_2SnSe_3-SnSe_2-ZnSe$  system. *Journal of Alloys and Compounds*, 351(1-2), 145–150. doi:10.1016/s0925-8388(02)01024-1
- [90] Один И.Н., Галиулин Э.А., Новоселова А.В. Исследование взаимодействий сульфида кадмия с сульфидами германия // *Журн. неорган. химии.*- 1983.- Т. 28: N. 9.- С. 2362-2365.
- [91] Мовсум-заде А.А., Алиева Ш.Б., Аллазов М.Р. и др. Фазовая диаграмма системы  $Cd - Ge - S$  // *Журн. неорган. химии.*- 1987.- Т. 32.: N. 4.- С. 1025-1029.
- [92] Susa K., Steinfink H.  $GeCd_4S_6$ , a new defect tetrahedral structure type // *Inorg. Chem.*- 1971.- V. 10 N.8.- P. 1754-1756.

- [93] Один И.Н., Гринько В.В. Тензиметрическое определение границ области гомогенности соединения  $Cd_4GeSe_6$  // Журн. неорган. химии.- 1991.- Т. 36.: N. 5.- С. 1332-1338.
- [94] Заргарова М.И., Алиева Ш.Б., Аллазов М.Р. и др. Проекция поверхности ликвидуса системы Cd-Sn-S // Журн. неорган. Химии.-1985.-Т.30. N5.- С.1279-1284.
- [95] I.N. Odin, V.A. Ivanov. Zhurn. neorgan. khimii, 36 (11), 2937, 1991.
- [96] O.V. Parasyuk, I.D. Olekseyuk, L.D. Gulay, L.V. Piskach. Phase diagrams of the  $Ag_2Se-Zn(Cd)Se-SiSe_2$  systems and crystal structure of the  $Cd_4SiSe_6$  compound. JAAC. Volume 354, Issues 1-2, 12 May 2003, Pages 138-142  
[https://doi.org/10.1016/S0925-8388\(02\)01358-0](https://doi.org/10.1016/S0925-8388(02)01358-0)
- [97] Quenez P., Khododad P., Etude du systeme  $GeSe_2-CdSe$ . Identification compose  $Cd_4GeSe_6$  // C. r. Acad. Sci. C.- 1969.-V.268. N26.- P. 2294-2297.
- [98] Галиулин Э.А., Один И.Н., Астафьев С.А. Физико-химическое исследование систем  $CdSe-GeSe_2$ ,  $CdSe-Ge$  // Журн. Неорган. Химии.- 1983.- Т.28. N5.- С. 1281-1283.
- [99] Barnier S., Guittard M., Julien C. Glassformation and structural studies chalcogenide glasses in the  $CdS-Ga_2S_3-GeS_2$  system // Mater. Sci. and Eng. 1990.- V.7. N3.- P.209-214.
- [100] Мотря С.Ф., Ткаченко В.И., Черешня В.М. и др. Физико-химические фотоэлектрические свойства кристаллов гексатио- и гексаселеногерманатов кадмия и твердых растворов на их основе // Изв. АН СССР. Неорг. материалы.- 1986.- Т.22. N10.- С. 1705-1708.
- [101] Мозолюк М.Ю. Фазові рівноваги та властивості фаз у системах  $Tl_2X-B^{II}X-D^{IV}X_2$  і  $TlC^{III}X_2-D^{IV}X_2$  ( $B^{II}$  – Hg, Pb;  $C^{III}$  – Ga, In;  $D^{IV}$  – Si, Ge, Sn; X – S, Se) : дис. ... канд. хім. наук : 01.02.04. Ужгород, 2013. 169 с.
- [102] Mozolyuk M.Yu., Piskach L.V., Fedorchuk A.O., Olekseyuk I.D., Parasyuk O.V. Phase equilibria in the  $Tl_2S-PbS-GeS_2$  system and crystal structure of  $Tl_{0.5}Pb_{1.75}GeS_4$ . Chem. Met. Alloys 5 (2012) 37-41.
- [103] Mozolyuk M.Yu., Piskach L.V., Fedorchuk A.O., Olekseyuk I.D., Parasyuk O.V. The  $Tl_2Se-HgSe-GeSe_2$  system and the crystal structure of  $Tl_2HgGeSe_4$ . Chem.



Met. Alloys 6 (2013) 55-62.

[104] Mozolyuk M.Yu., Piskach L.V., Fedorchuk A.O., Olekseyuk I.D., Parasyuk O.V. The  $Tl_2S$ – $PbS$ – $SiS_2$  system and the crystal and electronic structure of quaternary chalcogenide  $Tl_2PbSiS_4$ . *Materials Chemistry and Physics*, Volume 195, 2017, Pages 132-142.

[105] Олексеюк І. Д., Мозолюк М.Ю., Піскач Л.В., Літвінчук М.Б., Парасюк О.В. Взаємодія компонентів у системах, утворених халькогенідами  $Tl(I)$ ,  $Hg(II)$ ,  $Pb(II)$ ,  $Si(IV)$ . Науковий вісник Волинського національного університету імені Лесі Українки.

[106] Mozolyuk M.Yu., Piskach L.V., Fedorchuk A.O., Olekseyuk I.D., Parasyuk O.V. Phase equilibria in the  $Tl_2S$ – $HgS$ – $SnS_2$  system at 520 K and crystal structure of  $Tl_2HgSnS_4$ . *Chem. Met. Alloys* 10 (2017) 136-141.

[107] McGuire M.A., Scheidemantel T.J., Badding J.V., DiSalvo F.J.  $Tl_2AXTe_4$  ( $A = Cd, Hg, Mn; X = Ge, Sn$ ): Crystal Structure and Thermoelectric Properties. *Chem. Mater.* 2005, 17, 6186–6191.

[108] Sharma, S.; Kumar, P. Quaternary semiconductors  $Cu_2MgSnS_4$  and  $Cu_2MgSnSe_4$  as potential thermoelectric materials. *J. Phys. Commun.* 2017, 1, 045014.

[109] Brik, M.G.; Parasyuk, O.V.; Myronchuk, G.L.; Kityk, I.V. Specific features of band structure and optical anisotropy of  $Cu_2CdGeSe_4$  quaternary compounds. *Mater. Chem. Phys.* 2014, 147, 155–161.

[110]  $Ag_2FeSnS_4$  Caye R., Laurent Y., Picot P., Pierrot R., Levy C. La hocartite,  $Ag_2SnFeS_4$ , une nouvelle espece minerale // *Bull. Soc. Fr. Mineral. Cristallogr.* – 1968. – 91. – P. 383– 387.

[111]  $Li_2CdGe(Sn)Se_4$  J.H. Zhang, D. J. Clark, A. Weiland, S.S. Stoyko, Y. S. Kim, J. I. Jang, J.A. Aitken.  $Li_2CdGeSe_4$  and  $Li_2CdSnSe_4$ : biaxial nonlinear optical materials with strong infrared second-order responses and laser-induced damage thresholds influenced by photoluminescence. DOI <https://doi.org/10.1039/C7QI00004A>

[112] G. Li, Q. Liu, K. Wu, Zh. Yang, S. Pan.  $Na_2CdGe_2Se_6$  ( $Q = S, Se$ ): two metal-mixed chalcogenides with phase-matching abilities and large second-harmonic

generation responses. *Dalton Trans.*, 2017, 46, 2778-2784 DOI <https://doi.org/10.1039/C7DT00087A>

[113] Zh. Li, Y. Liu, S. Zhang, W. Xing, W. Yin, Zh. Lin, J. Yao, Y. Wu. Functional Chalcogenide  $\text{Na}_2\text{HgSn}_2\text{Se}_6$  and  $\text{K}_2\text{MnGe}_2\text{Se}_6$  Exhibiting Flexible Chain Structure and Intriguing Birefringence Tunability. *Inorg. Chem.* 2020, 59, 11, 7614–7621 <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.0c00490>

[114] Morris, C.D.; Li, H.; Jin, H.; Malliakas, C.D.; Peters, J.A.; Trikalitis, P.N.; Kanatzidis, M. G.  $\text{Cs}_2\text{M}^{\text{II}}\text{M}^{\text{IV}}_3\text{Q}_8$  (Q = S, Se, Te): An Extensive Family of Layered Semiconductors with Diverse Band Gaps. *Chem. Mater.* 2013, 25, 3344–3356. <http://dx.doi.org/10.1021/cm401817r>

[115] Fard Z.H., Kanatzidis M.G. Phase-Change Materials Exhibiting Tristability: Interconverting Forms of Crystalline  $\alpha$ -,  $\beta$ -, and Glassy  $\text{K}_2\text{ZnSn}_3\text{S}_8$ . *Inorg. Chem.* 2012, 51, 7963–7965.

[116] Pogu A., Vidyasagar K. Syntheses, structural variants and characterization of  $\text{A}_2\text{ZnSn}_3\text{S}_8$  (A = Cs, Rb) and  $\text{A}_2\text{CdSn}_3\text{S}_8$  (A = Cs, Rb, K, Na) compounds. *J. Solid State Chem.* 2020, 291, 121647.

[117] Chykhrij S.I., Sysa L.V., Parasyuk O.V., Piskach L.V. Crystal structure of the  $\text{Cu}_2\text{CdSn}_3\text{S}_8$  compound. *J. Alloys Compd.* 2000, 307, 124–126.

[118] Yajima J., Ohta E., Kanazawa Y. Toyohaite,  $\text{Ag}_2\text{FeSn}_3\text{S}_8$ , a new mineral // Mineral. J. – 1991. – 15. – P. 222–232. (<https://doi.org/10.2465/minerj.15.222>)

[119] Garg G., Gupta S., Maddanimath T., Gascoin F., Ganguli A. K. Single crystal structure, electrical and electrochemical properties of the quaternary thiospinel:  $\text{Ag}_2\text{FeSn}_3\text{S}_8$ . *Solid State Ionics.* – 2003. – 164. – P. 205–209. (<https://doi.org/10.1016/j.ssi.2003.08.002>)

[120] Вильке К.Т. Выращивание кристаллов - Л.: Недра, 1977. - 600 с.

[121] Рентгеновский дифрактометр ДРОН-4-13. Инструкция по эксплуатации. Л. 1994.

[122] Pecharsky V.K. Fundamentals of powder diffraction and structural characterization of materials / V.K.Pecharsky, P.Y. Zavalij. Springer. USA. 2005 - P. 731.

[123] L. Akselrud, Yu. Grin, WinCSD: software package for crystallographic

- calculations (Version 4), *J. Appl. Cryst.* 47(2), 803 (2014).
- [124] Sheldrick, G.M. Crystal structure refinement with SHELXL. *Acta Crystallogr. Sect. C Struct. Chem.* 2015, 71, 3–8.
- [125] Leica VMHT AUTO. Operation instructions. Vienna, Austria. 1998.
- [126] Берг Л.Г., Бурмистрова Л.Н., Озеров М.И. Практическое руководство по термографии. – Казань: КГУ, 1967. – 162 с.
- [127] Богомолов И.А. Практическая металлография. - К.: Высшая школа, 1976. - 286 с.
- [128] Олексеюк И.Д., Шульга В.Г. Механическая и химическая обработка полупроводниковых материалов. - Ужгород: 1978. - 52 с.
- [129] Берг Л.Г. Введение в термографию. М.: Наука, 1969. С. 395
- [130] F. Paulik, J. Paulik, L. Erdey. Derivatography: A complex method in thermal analysis. *Talanta.*(1966) V. 13 (10) 1405-1430. [https://doi.org/10.1016/0039-9140\(66\)80083-8](https://doi.org/10.1016/0039-9140(66)80083-8)
- [131] Установка Термодент-04. Режим доступа: <https://www.progret.org/catalog/t04t05?l=uk>
- [132] SEM/EDS. Tescan Brno s.r.o., Brno, Czech Republic. Режим доступа: <https://www.tescan.com/product/sem-for-materials-science-tescan-vega/>
- [133] P. Blaha, K. Schwarz, G.K.H. Madsen, D. Kvasnicka, J. Luitz, WIEN2k, an Augmented Plane Wave Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties, Karlheinz Schwarz, Technical Universit. Wien, Austria, 2001, ISBN 3- 9501031-1-2.
- [134] S. Rajagopal, D. Nataraj, O.Y. Khyzhun, Djaoued Yahia, Jacques Robichaud, Chang-Koo Kim, Controlled synthesis of MoO<sub>3</sub> microcrystals by subsequent calcination of hydrothermally grown pyrazine-MoO<sub>3</sub> nanorod hybrids and their photodecomposition properties, *Mater. Chem. Phys.* 141 (2013) 383–392.
- [135] C.R. Brundle, A.D. Baker, in: C.R. Brundle, A.D. Baker (Eds.), *Electron Spectroscopy: Theory, Techniques and Applications*, vol. 1, Academic Press, London/New-York/San Francisco, 1997.
- [136] O.Y. Khyzhun, V.L. Bekenev, V.A. Ocheretova, A.O. Fedorchuk, O.V. Parasyuk, Electronic structure of Cu<sub>2</sub>ZnGeSe<sub>4</sub> single crystal: ab initio FP-LAPW calculations and X-ray spectroscopy measurements, *Phys. B* 461 (2015) 75–84.

- [137] V.A. Ocheretova, O.V. Parasyuk, A.O. Fedorchuk, O.Y. Khyzhun, Electronic structure of  $\text{Cu}_2\text{CdGeSe}_4$  single crystal as determined from X-ray spectroscopy data, *Mater. Chem. Phys.* 160 (2015) 345–351.
- [138] Tauc J. *Amorphous and Liquid Semiconductors*. New York : Plenum, 1974. P. 441.
- [139] Pankove J. I. *Optical Process in Semiconductors*. Dover, New York, 1975. P. 35.
- [140] Morigaki K., Ogihara C. *Amorphous semiconductors: structure, optical and electrical properties*. Springer Handbook of Electronic and Photonic Materials. 2007. P. 565
- [141] Kodolbas Alp Osman. Empirical calibration of the optical gap in  $\text{a-Si}_{1-x}\text{C}_x\text{:H}$  ( $x < 0.20$ ) alloys. *Materials Science and Engineering*. 2003. Vol. 98. P. 161–166.
- [142] Disorder and the optical-absorption edge of hydrogenated amorphous silicon / G. D. Cody, T. Tiedje, B. Abeles, B. Brooks, Y. Golstein. *Phys. Rev. Lett.* 1981. Vol. 47, No. 20. P. 1480.
- [143] Гулямов Г., Шарибаев Н. Ю. Влияние температуры на ширину запрещенной зоны полупроводника. *ФІП ФІП PSE*. 2011. Т. 9, № 1. С. 40–43.
- [144] Urbach F. The Long-Wavelength Edge of Photographic Sensitivity and of the Electronic Absorption of Solids // *Phys. Rev.* 1953. Vol. 92. N 5. P. 1324–1334.
- [145] Селезень А.О., Піскач Л.В. Фізико-хімічна взаємодія в системах  $\text{Tl}_2\text{Se}-\text{Zn}(\text{Cd})\text{Se}$ . VII Всеукраїнська наукова конференція «актуальні задачі хімії: дослідження та перспективи. Житомир, 19 квітня 2023. С.137-138.
- [146] Селезень А., Піскач Л. Взаємодія по перерізах  $\text{Tl}_4\text{Si}(\text{Ge},\text{Sn})\text{Se}_4-\text{CdSe}$ . *Актуальні проблеми хімії, матеріалознавства та екології: тези доповідей III Міжнародної наукової конференції (м. Луцьк, 1-3 червня 2023 р.) / м. Луцьк: Терен, С. 105-106.*
- [147] Selezen A., Piskach L., Gulay L. The  $\text{Tl}_2\text{Se}-\text{CdSe}-\text{SiSe}_2$  system. *XV international conference on crystal chemistry of intermetallic compounds (IMC-XV): тези доповідей міжнародної конференції IMC-XV (м. Львів, 25-27 вересня 2023 р.) / м. Львів: : Вид-во ЛНУ ім. І.Франка, С. 69.*

- [148] Selezen A., Kogut Y., Piskach L., Gulay L. New Quaternary Chalcogenides  $Tl_2M^{II}M^{IV}_3Se_8$  and  $Tl_2M^{II}M^{IV}X_4$ . 2020. *MPDI: Proceedings*. V. 62. P. 3. (doi: <https://doi.org/10.3390/proceedings2020062003>)
- [149] Selezen A.O., Piskach L.V., Parasyuk O.V. et al. The  $Tl_2SnSe_3$ -CdSe System and the Crystal Structure of the  $Tl_2CdSnSe_4$  Compound. *J. Phase Equilib. Diffus.* 2019. V. 40. P. 797–801 (doi: <https://doi.org/10.1007/s11669-019-00770-8>).
- [150] Selezen A., Olekseyuk I., Kogut Y., Piskach L. Interaction in the quasi-ternary system  $Tl_2Se$ -CdSe-SnSe<sub>2</sub>. *XV international conference on crystal chemistry of intermetallic compounds (IMC-XV): тези доповідей міжнародної конференції IMC-XV (м. Львів, 25-27 вересня 2023 р.) / м. Львів: Вид-во ЛНУ ім. І.Франка, С. 62.*
- [151] Селезень А.О., Піскач Л.В. Фізико-хімічна взаємодія в системах  $Tl_2Ge(Sn)Se_3$ -Zn(Cd)Se при 570 К. *Сучасні тенденції розвитку науки» (частина III): тези доповідей IV міжнародної науково-практичної конференції (м. Київ, 25-26 квітня 2020 р.) / м. Київ: МЦНІД, 2020. С. 28-30.*
- [152] Селезень А., Піскач Л. Фазові рівноваги по перерізу  $Tl_2Te$ -SiTe<sub>2</sub> при 470 К. *Актуальні проблеми розвитку природничих та гуманітарних наук: тези доповідей IV Міжнародної науково-практичної конференції (м. Луцьк, 15 грудня 2020 р.) / м. Луцьк: вид-во ВНУ, 2020. С. 137-138.*
- [153] Селезень А.О., Олексеюк І.Д., Піскач Л.В. Система  $Tl_2SiTe_3$ -CdTe. *Актуальні проблеми фундаментальних наук: тези доповідей IV міжнародної наукової конференції (м. Луцьк-Світязь, 01–05 червня 2021 р.) / м. Луцьк: Вежа – Друк, 2021. С. 115-116.*
- [154] Селезень А.О., Олексеюк І.Д., Піскач Л.В. Система  $Tl_2SiTe_3$ -HgTe. *Current problems of chemistry, materials science and ecology: тези доповідей I Міжнародної наукової конференції (м. Луцьк, 12-14 травня 2021 р.) / м. Луцьк: Вежа – Друк, 2021. С. 113*
- [155] Selezen A. O., Olekseyuk I. D., Myronchuk G. L., Smitiukh O. V., Piskach L. V. Synthesis and structure of the new semiconductor compounds  $Tl_2B^{II}D^{IV}X_4$  ( $B^{II}$ -Cd, Hg;  $D^{IV}$ -Si, Ge; X-Se, Te) and isothermal sections of the  $Tl_2Se$ -CdSe-

- Ge(Sn)Se<sub>2</sub> systems at 570 K. *Journal of Solid State Chemistry*. 289, 121422 (2020). (<https://doi.org/10.1016/j.jssc.2020.121422>)
- [156] Tuan V.Vu, Lavrentyev A.A., Gabrelian B.V., Selezen A.O., Piskach L.V., Myronchuk G.L., Denysyuk M., Tkach V.A., Phamh Kh.D., Khyzhun O.Y. Crystal growth, electronic and optical properties of Tl<sub>2</sub>CdSnSe<sub>4</sub>, a recently discovered prospective semiconductor for application in thin film solar cells and optoelectronics. *Optical Materials*. 2021. V. 111. P. 110656. (doi: <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2020.110656>)
- [157] Vu T.V., Lavrentyev A.A., Gabrelian B.V., Selezen A.O., Olekseyuk I.D., Piskach L.V., Myronchuk G.L., Denysyuk M., Tkach V.A., Hieu N.N., Pham Kh.D., Khyzhun O.Y. Quaternary Tl<sub>2</sub>CdGeSe<sub>4</sub> selenide: Electronic structure and optical properties of a novel semiconductor for potential application in optoelectronics. *Journal of Solid and State Chemistry*. 2021. V. 302. P. 122453. (doi: <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2021.122453>)
- [158] C.D. Wagner, W.M. Riggs, L.E. Davis, J.F. Moulder, G.E. Muilenberg, Perkin- (Eds.), Handbook of X-Ray Photoelectron Spectroscopy, Elmer Corporation, Minnesota, 1979.
- [159] Practical surface analysis, in: second ed., in: D. Briggs, P.M. Seach (Eds.), Auger and X-Ray Photoelectron Spectroscopy, vol. 1, John Willey & Sons Ltd., Chichester, 1990.
- [160] D. Briggs, P.M. Seach . Practical Surface Analysis (2<sup>nd</sup> Ed.): Vol. 1: Auger and X-Ray Photoelectron Spectroscopy. *John Willey & Sons Ltd.*, Chichester, 1990).
- [161] J.J. Yeh, I. Lindau, Atomic subshell photoionization cross sections and asymmetry parameters:  $1 \leq Z \leq 103$ , *Atomic Data and Nuclear Data Tables* 32 (1985) 1-155.
- [162] A.A. Lavrentyev, B.V. Gabrelian, T.V. Vu, L.N. Ananchenko, G.L. Myronchuk, O. V. Parasyuk, V.A. Tkach, K.I. Kopylova, O.Y. Khyzhun, Electronic and optical properties of quaternary sulfide Tl<sub>2</sub>HgSnS<sub>4</sub>, a promising optoelectronic semiconductor: a combined experimental and theoretical study, *Opt. Mater.* 92 (2019) 294–302.
- [163] Zongbao Li, Xia Wang, Wei Shi, Xiaobo Xing, Ding-Jiang Xue and Jin-Song

Hu S train-engineering the electronic properties and anisotropy of GeSe<sub>2</sub> monolayers  
RSC Adv., 2018, 8, 33445 DOI: 10.1039/c8ra06606j

[164] O.V.Zamurueva, G.L.Myronchuk, G.Lakshminarayana, O.V.Parasyuk, L.V.Piskach, A.O.Fedorchuk, N.S.AlZayed, A.M.El-Naggar, I.V.Kityk Structural and optical features of novel Tl<sub>1-x</sub>In<sub>1-x</sub>GexSe<sub>2</sub> chalcogenide crystals Optical Materials Vol 37, 2014, P. 614-620 <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2014.08.004>

[165] Myronchuk, G.L., Zamurueva, O.V., Parasyuk, O.V. et al. Structural and optical properties of novel optoelectronic Tl<sub>1-x</sub>In<sub>1-x</sub>Si<sub>x</sub>Se<sub>2</sub> single crystals. J Mater Sci: Mater Electron 25, 3226–3232 (2014). <https://doi.org/10.1007/s10854-014-2007-y>

[166] Specific features of band structure and optical anisotropy of Cu<sub>2</sub>CdGeSe<sub>4</sub> quaternary compounds. M. G. Brik, O. V. Parasyuk, G. L. Myronchuk, I. V. Kityk. *Mater. Chem. Phys.* 2014. Vol. 147, № 1–2. P. 155–161

[167] Photoinduced features of energy band gap in quaternary Cu<sub>2</sub>CdGeS<sub>4</sub> crystals / M. G. Brik, I. V. Kityk, O. V. Parasyuk, G. Myronchuk. *J. Phys.: Condens. Matter.* 2013. Vol. 25. P. 505802 (11pp).

## **ДОДАТКИ**



## Список наукових публікацій здобувача за темою дисертації

– статті в наукових фахових виданнях:

1. Олексеюк І., Селезень А., Смітюх О., Гулай Л., Піскач Л. Тетрарні халькогеніди систем  $Tl_2X-B^{II}X-D^{IV}X_2$  ( $B^{II}$  – Cd, Hg,  $D^{IV}$  – Si, Ge; X – Se, Te). *Проблеми хімії та сталого розвитку*. 2021. Вип. 2. С. 26–37 (doi: <https://doi.org/10.32782/pcsd-2021-2-5>). Особистий внесок здобувача – проведення синтезу та дослідження зразків методами рентгенофазового, рентгеноструктурного та диференційно-термічного аналізів, участь в обговоренні результатів та написанні статті.

– статті в наукових виданнях, що включені у міжнародну базу Scopus:

2. Selezen A.O., Piskach L.V., Parasyuk O.V. et al. The  $Tl_2SnSe_3$ -CdSe System and the Crystal Structure of the  $Tl_2CdSnSe_4$  Compound. *J. Phase Equilib. Diffus.* 2019. V. 40. P. 797–801 (doi: <https://doi.org/10.1007/s11669-019-00770-8>). Особистий внесок здобувача – проведення синтезу та дослідження зразків методами рентгенофазового, рентгеноструктурного, диференційно-термічного та мікро-структурного аналізів, участь в обговоренні результатів та написанні статті.

3. Selezen A.O., Olekseyuk I.D., Myronchuk G.L., Smityukh O.V., Piskach L.V. Synthesis and structure of the new semiconductor compounds  $Tl_2B^{II}D^{IV}X_4$  ( $B^{II}$  – Cd, Hg;  $D^{IV}$  – Si, Ge; X – Se, Te) and isothermal sections of the  $Tl_2Se$ -CdSe-Ge(Sn)Se<sub>2</sub> systems at 570 K. 2020. *Journal of Solid State Chemistry*. V. 289. P. 121422 (doi: <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2020.121422>). Особистий внесок здобувача – проведення синтезу та дослідження зразків методами рентгенофазового, рентгеноструктурного, диференційно-термічного та мікро-структурного аналізів, участь в дослідженні спектрів поглинання, обговоренні результатів та написанні статті.

4. Tuan V.Vu, Lavrentyev A.A., Gabrelian B.V., Selezen A.O., Piskach L.V., Myronchuk G.L., Denysyuk M., Tkach V.A., Phamh Kh.D., Khyzhun O.Y. Crystal growth, electronic and optical properties of  $Tl_2CdSnSe_4$ , a recently discovered

prospective semiconductor for application in thin film solar cells and optoelectronics. *Optical Materials*. 2021. V. 111. P. 110656. (doi: <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2020.110656>) Особистий внесок здобувача – проведення синтезу та дослідження зразка методами рентгенофазового, рентгеноструктурного та мікро-структурного аналізів, участь в дослідженні фізичних властивостей, обговоренні результатів та написанні статті.

5. Vu T.V., Lavrentyev A.A., Gabrelian B.V., Selezen A.O., Olekseyuk I.D., Piskach L.V., Myronchuk G.L., Denysyuk M., Tkach V.A., Hieu N.N., Pham Kh.D., Khyzhun O.Y. Quaternary  $Tl_2CdGeSe_4$  selenide: Electronic structure and optical properties of a novel semiconductor for potential application in optoelectronics. *Journal of Solid and State Chemistry*. 2021. V. 302. P. 122453. (doi: <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2021.122453>) Особистий внесок здобувача – проведення синтезу та дослідження зразка методами рентгенофазового, рентгеноструктурного та мікро-структурного аналізів, участь в дослідженні фізичних властивостей, обговоренні результатів та написанні статті.

– публікації в інших наукових виданнях та збірниках матеріалів конференцій:

6. Selezen A., Kogut Y., Piskach L., Gulay L. New Quaternary Chalcogenides  $Tl_2M^{II}M^{IV}_3Se_8$  and  $Tl_2M^{II}M^{IV}X_4$ . 2020. *MPDI: Proceedings*. V. 62. P. 3. (doi: <https://doi.org/10.3390/proceedings2020062003>) Особистий внесок здобувача – проведення синтезу та дослідження зразків методами рентгенофазового, рентгеноструктурного, диференційно-термічного та мікро-структурного аналізів, участь в дослідженні спектрів поглинання, обговоренні результатів та написанні статті.

7. Селезень А.О., Небожук М.Б., Піскач Л.В. Фізико-хімічна взаємодія в системі  $Tl_2SnSe_3 - CdSe$  при 570 К. *Молода наука Волині: пріоритети та перспективи досліджень*: тези доповідей ІХ Міжнародної науково-практичної конференції студентів і аспірантів (м. Луцьк, 15-16 травня 2018 р.). С. 1040-1041. Особистий внесок здобувача – проведення синтезу та дослідження зразків методами рентгенофазового, рентгеноструктурного, диференційно-термічного аналізів, участь в обговоренні результатів та написанні тез.

8. Селезень А.О., Небожук М.Б., Олексеюк І.Д., Парасюк О.В., Піскач Л.В. Квазіпотрійна система  $Tl_2Se-CdSe-SnSe_2$  при 570 К. *Релаксаційно, нелінійно, акустооптичні процеси і матеріали*: тези доповідей ІХ Міжнародної наукової конференції (м. Луцьк – Світязь, 01-05 червня 2018 р.) / м. Луцьк: Вежа, С. 96-98. Особистий внесок здобувача – проведення синтезу та дослідження зразків методами рентгенофазового, рентгеноструктурного, диференційно-термічного та мікро-структурного аналізів, участь в обговоренні результатів та написанні тез.

9. Селезень А.О., Лесік Ю.В., Піскач Л.В., Олексеюк І.Д. Ізотермічний переріз квазіпотрійної системи  $Tl_2Se-CdSe-GeSe_2$  при 570 К. *Інноваційний розвиток науки нового тисячоліття*: тези доповідей ІІІ міжнародної науково-практичної конференції (м. Чернівці, 25-26 травня 2018 р.) / м. Чернівці: Молодий вчений, 2018. С. 193-197. Особистий внесок здобувача – проведення синтезу та дослідження зразків методами рентгенофазового, рентгеноструктурного, диференційно-термічного та мікро-структурного аналізів, участь в обговоренні результатів та написанні тез.

10. Селезень А.О., Небожук М.Б., Піскач Л.В. Ізотермічний переріз квазіпотрійної системи  $Tl_2Se-CdSe-SnSe_2$  при 570 К та структура сполуки  $Tl_2CdSnSe_4$ . *Актуальні задачі хімії: дослідження та перспективи*: тези доповідей ІІІ всеукраїнської наукової конференції (м. Житомир, 17 квітня 2019 р.) / м. Житомир: ЖДУ ім. І.Франка, 2019. С. 152-153. Особистий внесок здобувача – проведення синтезу та дослідження зразків методами рентгенофазового, рентгеноструктурного, диференційно-термічного та мікро-структурного аналізів, участь в обговоренні результатів та написанні тез.

11. Селезень А.О., Небожук М.Б., Піскач Л.В., Олексеюк І.Д. Фазові рівноваги в системі  $Tl_2GeSe_3-CdSe$  при 570 К та структура сполуки  $Tl_2CdGeSe_4$ . *Хімічні Каразінські читання*: тези доповідей ХІ Всеукраїнської наукової конференції студентів та аспірантів (м. Харків, 22–24 квітня 2019 р.) / Харків: ХНУ імені В. Н. Каразіна, 2019. С. 33-34. Особистий внесок здобувача – проведення синтезу та дослідження зразків методами рентгенофазового,

рентгеноструктурного, диференційно-термічного та мікро-структурного аналізів, участь в обговоренні результатів та написанні тез.

12. Піскач Л.В., Селезень А.О. Фазоутворення в системах  $Tl_2Se-CdSe-Ge(Sn)Se_2$  *Львівські хімічні читання – 2019*: тези доповідей XVII наукової конференції (м. Львів, 2-5 червня 2019 р.) / м. Львів: вид. ЛНУ ім. І.Франка, С. 223-224. Особистий внесок здобувача – проведення синтезу та дослідження зразків методами рентгенофазового, рентгеноструктурного, диференційно-термічного аналізів, участь в обговоренні результатів та написанні тез.

13. Piskach L.V., Selezen A.O., Smitiukh O.V., Olekseyuk I.D..  $Tl_2B^{II}D^{IV}X_4$  Compounds with the tetragonal structure. *International Conference on Crystal Chemistry of Intermetallic Compounds (IMC-XIV): тези доповідей XIV міжнародної конференції* (м. Львів, 22-25 вересня 2019 р.) / м. Львів: вид. ЛНУ ім. І.Франка, 2019. С. 114 (P56). Особистий внесок здобувача – проведення синтезу та дослідження зразків методами рентгенофазового, рентгеноструктурного, диференційно-термічного та мікро-структурного аналізів, участь в обговоренні результатів та написанні тез.

14. Селезень А.О., Піскач Л.В. Фізико-хімічна взаємодія в системах  $Tl_2Ge(Sn)Se_3-Zn(Cd)Se$  при 570 К. *Сучасні тенденції розвитку науки» (частина III): тези доповідей IV міжнародної науково-практичної конференції* (м. Київ, 25-26 квітня 2020 р.) / м. Київ: МЦНІД, 2020. С. 28-30. Особистий внесок здобувача – проведення синтезу та дослідження зразків методами рентгенофазового, рентгеноструктурного, диференційно-термічного та мікро-структурного аналізів, участь в обговоренні результатів та написанні тез.

15. Мирончук Г., Денисюк М., А Селезень., Піскач Л.В., Piasecki M., Богданюк М., Шаварова Г. Оптичні та фотоелектричні властивості кристалів  $Tl_2CdSnSe_4$ . *Релаксаційні, нелінійні, акустооптичні процеси і матеріали –2020*: тези доповідей X міжнародної наукової конференції РНАОПМ-2020 (м. Луцьк–Світязь, 25-29 червня 2020 р.) / м. Луцьк: Вежа – Друк, 2020. С.35-36. Особистий внесок здобувача – проведення синтезу та дослідження зразків методами рентгенофазового, рентгеноструктурного, диференційно-термічного

та мікро-структурного аналізів, участь в дослідженні спектрів поглинання, обговоренні результатів та написанні тез.

16. Selezen A.O., Olekseyuk I.D., Piskach L.V. Phase formation in the  $Tl_2Se - CdSe - GeSe_2$  system. *Book of Abstracts of the XXII International Seminar on Physics and Chemistry of Solids*: тези доповідей XXII міжнародного семінару (м. Львів, 17-19 червня 2020 р.) / м. Львів: вид. ЛНУ ім. І.Франка, 2020. С. 60. Особистий внесок здобувача – проведення синтезу та дослідження зразків методами рентгенофазового, рентгеноструктурного, диференційно-термічного та мікро-структурного аналізів, участь в обговоренні результатів та написанні тез.

17. Selezen A.O., Kogut Yu.M., Piskach L.V., Gulay L.D. Quaternary Chalcogenide Semiconductors  $Tl_2M^{II}M^{IV}_3Se_8$  and  $Tl_2M^{II}M^{IV}X_4$ . *The 2<sup>nd</sup> International Online Conference on Crystals Crystals-2020*: proceedings of the 2<sup>nd</sup> International Online Conference (Basel, 10–20 November 2020). Особистий внесок здобувача – проведення синтезу та дослідження зразків методами рентгенофазового, рентгеноструктурного, диференційно-термічного та мікро-структурного аналізів, участь в обговоренні результатів та написанні тез.

18. Селезень Андрій, Піскач Людмила. Фазові рівноваги по перерізу  $Tl_2Te-SiTe_2$  при 470 К. *Актуальні проблеми розвитку природничих та гуманітарних наук*: тези доповідей IV Міжнародної науково-практичної конференції (м. Луцьк, 15 грудня 2020 р.) / м. Луцьк: вид-во ВНУ, 2020. С. 137-138. Особистий внесок здобувача – проведення синтезу та дослідження зразків методами рентгенофазового, рентгеноструктурного, диференційно-термічного та мікро-структурного аналізів, участь в обговоренні результатів та написанні тез.

19. Селезень Андрій, Олексеюк Іван, Піскач Людмила, Гулай Любомир. Структура Талій (I) Кадмій Сіліцій (Германій) селенідів. *Львівські хімічні читання – 2021*: збірник наукових праць: XVIII наукової конференції (м. Львів, 31 травня – 2 червня 2021 р.) / м. Львів: Видавництво від А до Я, 2021. С. 360 (С. 214). Особистий внесок здобувача – проведення синтезу та дослідження зразків

методами рентгенофазового, рентгеноструктурного та мікро-структурного аналізів, участь в обговоренні результатів та написанні тез.

20. Селезень А.О., Олексеюк І.Д., Піскач Л.В. Лівідус системи  $Tl_2Se-CdSe-SnSe_2$ . *Актуальні задачі хімії: дослідження та перспективи*: тези доповідей Всеукраїнської наукової конференції (м. Житомир, 15 квітня 2021 року) / м. Житомир: Видавець О.О. Євенок, 2021. С. 114. Особистий внесок здобувача – проведення синтезу та дослідження зразків методами рентгенофазового, рентгеноструктурного, диференційно-термічного та мікро-структурного аналізів, участь в обговоренні результатів та написанні тез.

21. Селезень А.О., Олексеюк І.Д., Піскач Л.В. Система  $Tl_2SiTe_3-HgTe$ . *Current problems of chemistry, materials science and ecology*: тези доповідей I Міжнародної наукової конференції (м. Луцьк, 12-14 травня 2021 р.) / м. Луцьк: Вежа – Друк, 2021. С. 113 (*усна доповідь*). Особистий внесок здобувача – проведення синтезу та дослідження зразків методами рентгенофазового, рентгеноструктурного, диференційно-термічного та мікро-структурного аналізів, участь в обговоренні результатів та написанні тез.

22. Селезень А.О., Олексеюк І.Д., Піскач Л.В. Система  $Tl_2SiTe_3-CdTe$ . *Актуальні проблеми фундаментальних наук*: тези доповідей IV міжнародної наукової конференції (м. Луцьк-Світязь, 01–05 червня 2021 р.) / м. Луцьк: Вежа – Друк, 2021. С. 115-116 (*усна доповідь*). Особистий внесок здобувача – проведення синтезу та дослідження зразків методами рентгенофазового, рентгеноструктурного, диференційно-термічного та мікро-структурного аналізів, участь в обговоренні результатів та написанні тез.

23. Селезень А.О., Піскач Л.В. Фізико-хімічна взаємодія в системах  $Tl_2Se-Zn(Cd)Se$ . *Актуальні задачі хімії: дослідження та перспективи*: тези доповідей VII Всеукраїнської наукової конференції (м. Житомир, 19 квітня 2023 р.). С.137-138. Особистий внесок здобувача – проведення синтезу та дослідження зразків методами рентгенофазового, рентгеноструктурного, диференційно-термічного та мікро-структурного аналізів, участь в обговоренні результатів та написанні статті.

24. Мирончук Галина, Селезень Андрій, Когут Юрій, Піскач Людмила. Оптичні властивості кристалів  $Tl_2CdGe_3Se_8$ . *Актуальні проблеми фундаментальних наук (АПФН-2023)*: тези доповідей V Міжнародної наукової конференції (м. Луцьк – Світязь, 01-05 червня 2023 р.) / м. Луцьк: Вежа-Друк, С. 48-49. Особистий внесок здобувача – участь в синтезі, дослідженні спектрів поглинання, обговоренні результатів та написанні тез.

25. Селезень А., Піскач Л. Взаємодія по перерізах  $Tl_4Si(Ge,Sn)Se_4-CdSe$ . *Актуальні проблеми хімії, матеріалознавства та екології*: тези доповідей III Міжнародної наукової конференції (м. Луцьк, 1-3 червня 2023 р.) / м. Луцьк: Терен, С. 105-106. Особистий внесок здобувача – проведення синтезу та дослідження зразків методами рентгенофазового, рентгеноструктурного, диференційно-термічного та мікро-структурного аналізів, участь в обговоренні результатів та написанні тез.

26. Selezen A., Olekseyuk I., Kogut Y., Piskach L. Interaction in the quasi-ternary system  $Tl_2Se-CdSe-SnSe_2$ . *XV international conference on crystal chemistry of intermetallic compounds (IMC-XV)*: тези доповідей міжнародної конференції **IMC-XV** (м. Львів, 25-27 вересня 2023 р.) / м. Львів: : Вид-во ЛНУ ім. І.Франка, С. 62. Особистий внесок здобувача – проведення синтезу та дослідження зразків методами рентгенофазового, рентгеноструктурного, диференційно-термічного та мікροструктурного аналізів, участь в обговоренні результатів та написанні тез.

27. Selezen A., Piskach L., Gulay L. The  $Tl_2Se-CdSe-SiSe_2$  system *XV international conference on crystal chemistry of intermetallic compounds (IMC-XV)*: тези доповідей міжнародної конференції **IMC-XV** (м. Львів, 25-27 вересня 2023 р.) / м. Львів: : Вид-во ЛНУ ім. І.Франка, С. 69. Особистий внесок здобувача – проведення синтезу та дослідження зразків методами рентгенофазового, рентгеноструктурного, диференційно-термічного та мікро-структурного аналізів, участь в обговоренні результатів та написанні тез.

Типи та температури нонваріантних процесів системи  $Tl_2Se-CdSe-SnSe_2$ 