

Міністерство освіти і науки України  
Волинський національний університет  
імені Лесі Українки

**Л. В. Піскач, О. В. Цісар, Л. П. Марушко**

**СИСТЕМИ  $Tl_2X-C^{III}_2X_3-D^{IV}X_2$**   
**( $C^{III} - Ga, In; D^{IV} - Si, Ge, Sn; X - S, Se$ )**  
**ТОМ 1. ФАЗОВІ РІВНОВАГИ, СКЛОУТВОРЕННЯ**

*Монографія*

Луцьк – 2024

*Рекомендовано вченою радою  
Волинського національного університету імені Лесі Українки  
(протокол № 8 від 20 червня 2024 року)*

**Рецензенти:**

- Мороз М. В.** – доктор хімічних наук, професор, завідувач кафедри хімії та фізики Національного університету водного господарства та природокористування;
- Гулай Л. Д.** – доктор хімічних наук, професор, завідувач кафедри неорганічної та фізичної хімії Волинського національного університету імені Лесі Українки;
- Федорчук-Мороз В. І.** – кандидат технічних наук, доцент, завідувач кафедри цивільної безпеки Луцького національного технічного університету.

**С 40 Піскач Л. В., Цісар О. В., Марушко Л. П.**

Системи  $Tl_2X-C^{III}_2X_3-D^{IV}X_2$  ( $C^{III} - Ga, In; D^{IV} - Si, Ge, Sn; X - S, Se$ ): монографія. Том 1. Фазові рівноваги, склоутворення. Луцьк: ФОП Гетьманчук В. Г., 2024. 110 с.

У монографії представлено політермічні перерізи бінарних  $Tl-X$ ,  $C^{III}-X$  і  $D^{IV}-X$ , квазібінарних систем  $Tl_2X-C^{III}_2X_3$ ,  $Tl_2X-D^{IV}X_2$ ,  $C^{III}_2X_3-D^{IV}X_2$ ,  $TlC^{III}X_2-D^{IV}X_2$  та ізотермічні перерізи квазіпотрійних систем  $Tl_2X-C^{III}_2X_3-D^{IV}X_2$  ( $C^{III} - Ga, In; D^{IV} - Si, Ge, Sn; X - S, Se$ ) в стабільному конденсованому стані. Також описано результати дослідження процесу склоутворення в чотирьох германієвмісних системах  $Tl_2S(Se)-Ga(In)_2S(Se)_3-GeS(Se)_2$ .

Рекомендовано студентам, аспірантам, викладачам та науковцям хімічних спеціальностей.

© Л. Піскач, О. Цісар, Л. Марушко, 2024

© Л. Марушко (обкладинка), 2024

## ЗМІСТ

<b>Умовні позначення та скорочення</b> .....	5
<b>Передмова</b> .....	6
<b>Вступ</b> .....	8
<b>РОЗДІЛ 1. ПОДВІЙНІ СИСТЕМИ</b> .....	14
1.1. Системи Tl-X (X – S, Se) .....	14
1.2. Системи C <sup>III</sup> -X (C <sup>III</sup> – Ga, In; X – S, Se) .....	15
1.3. Системи D <sup>IV</sup> -X (D <sup>IV</sup> – Si, Ge, Sn; X – S, Se) .....	17
<b>РОЗДІЛ 2. КВАЗИПОДВІЙНІ ОБМЕЖУЮЧІ СИСТЕМИ</b> .....	23
2.1. Системи Tl <sub>2</sub> X-C <sup>III</sup> <sub>2</sub> X <sub>3</sub> (C <sup>III</sup> – Ga, In; X – S, Se) .....	23
2.2. Системи Tl <sub>2</sub> X-D <sup>IV</sup> X <sub>2</sub> (D <sup>IV</sup> – Ge, Sn; X – S, Se) .....	28
2.3. Системи C <sup>III</sup> <sub>2</sub> X <sub>3</sub> -D <sup>IV</sup> X <sub>2</sub> (C <sup>III</sup> – Ga, In; D <sup>IV</sup> – Ge, Sn; X – S, Se) .....	31
<b>РОЗДІЛ 3. КВАЗИПОДВІЙНІ СИСТЕМИ TlC<sup>III</sup>X<sub>2</sub>-D<sup>IV</sup>X<sub>2</sub> (C<sup>III</sup> – Ga, In; D<sup>IV</sup> – Si, Ge, Sn; X – S, Se)</b> .....	40
3.1. Система TlGaS <sub>2</sub> -SiS <sub>2</sub> .....	40
3.2. Система TlGaSe <sub>2</sub> -SiSe <sub>2</sub> .....	41
3.3. Система TlGaS <sub>2</sub> -GeS <sub>2</sub> .....	42
3.4. Система TlGaSe <sub>2</sub> -GeSe <sub>2</sub> .....	44
3.5. Система TlGaS <sub>2</sub> -SnS <sub>2</sub> .....	46
3.6. Система TlGaSe <sub>2</sub> -SnSe <sub>2</sub> .....	48
3.7. Система TlInS <sub>2</sub> -SiS <sub>2</sub> .....	49
3.8. Система TlInSe <sub>2</sub> -SiSe <sub>2</sub> .....	50
3.9. Система TlInS <sub>2</sub> -GeS <sub>2</sub> .....	51
3.10. Система TlInSe <sub>2</sub> -GeSe <sub>2</sub> .....	53
3.11. Система TlInS <sub>2</sub> -SnS <sub>2</sub> .....	54
3.12. Система TlInSe <sub>2</sub> -SnSe <sub>2</sub> .....	55
3.13. Особливості фізико-хімічної взаємодії у системах TlC <sup>III</sup> X <sub>2</sub> -D <sup>IV</sup> X <sub>2</sub> (C <sup>III</sup> – Ga, In; D <sup>IV</sup> – Ge, Sn; X – S, Se) .....	56

<b>РОЗДІЛ 4. ІЗОТЕРМІЧНІ ПЕРЕРІЗИ СИСТЕМ <math>Tl_2X-C^{III}_2X_3-D^{IV}X_2</math></b>	
<b>(<math>C^{III} - Ga, In; D^{IV} - Ge, Sn; X - S, Se</math>) ПРИ 520 К</b> .....	62
4.1. Система $Tl_2S-Ga_2S_3-GeS_2$ .....	62
4.2. Система $Tl_2Se-Ga_2Se_3-GeSe_2$ .....	63
4.3. Система $Tl_2S-Ga_2S_3-SnS_2$ .....	65
4.4. Система $Tl_2Se-Ga_2Se_3-SnSe_2$ .....	66
4.5. Система $Tl_2S-In_2S_3-GeS_2$ .....	67
4.6. Система $Tl_2Se-In_2Se_3-GeSe_2$ .....	70
4.7. Система $Tl_2S-In_2S_3-SnS_2$ .....	71
4.8. Система $Tl_2Se-In_2Se_3-SnSe_2$ .....	72
4.9. Особливості фізико-хімічної взаємодії у системах $Tl_2X-C^{III}_2X_3-D^{IV}X_2$ ( $C^{III} - Ga, In; D^{IV} - Ge, Sn; X - S, Se$ ) .....	73
<b>РОЗДІЛ 5. СКЛОУТВОРЕННЯ У СИСТЕМАХ <math>Tl_2X-C^{III}_2X_3-GeX_2</math></b>	
<b>(<math>C^{III} - Ga, In; X - S, Se</math>)</b> .....	80
5.1. Склоутворення в системах $Ge-X$ ( $X - S, Se$ ) .....	80
5.2. Склоутворення в системах $Tl_2X-GeX_2, C^{III}_2X_3-GeX_2$ ( $C^{III} - Ga, In; X - S, Se$ ) .....	81
5.3. Синтез склоподібних сплавів .....	84
5.4. Склоутворення в системі $Tl_2S-Ga_2S_3-GeS_2$ .....	85
5.5. Склоутворення в системі $Tl_2Se-Ga_2Se_3-GeSe_2$ .....	87
5.6. Склоутворення в системі $Tl_2S-In_2S_3-GeS_2$ .....	90
5.7. Склоутворення в системі $Tl_2Se-In_2Se_3-GeSe_2$ .....	92
5.8. Особливості склоутворення у системах $Tl_2X-Ga(In)_2X_3-GeX_2$ ( $X - S, Se$ ) .....	94
Додаток А .....	99

## УМОВНІ ПОЗНАЧЕННЯ ТА СКОРОЧЕННЯ

ат. %	– атомні відсотки;
мол. %	– молярні відсотки;
ДТА	– диференційно-термічний аналіз;
РФА	– рентгенофазовий аналіз;
РСА	– рентгеноструктурний аналіз;
МСА	– мікроструктурний аналіз;
ПГ	– просторова група;
$T_{\text{фп}}$	– температура фазового перетворення;
$T_g$	– температура склування;
$T_c$	– температура кристалізації;
$T_{\text{пл}}, T_m$	– температура плавлення;
$T_{\text{gr}}$	– приведена температура склування;
$E_g$	– ширина забороненої зони;
Pt/Pt-Rh	– платина/платина-родій
ГТГ	– генерація третьої гармоніки;
ГДГ	– генерація другої гармоніки;
ІЧ	– інфрачервоне випромінювання

## ПЕРЕДМОВА

Розвиток сучасних галузей техніки постійно стимулює пошук і дослідження нових перспективних матеріалів, що володіють більш широким спектром властивостей в порівнянні з такими, що використовуються або хоча б частково є апробовані.

Монографія присвячена фізико-хімічній взаємодії між халькогенідами, що утворюються в квазіпотрійних системах  $Tl_2X-C^{III}_2X_3-D^{IV}X_2$  ( $C^{III}$  – Ga, In;  $D^{IV}$  – Si, Ge, Sn; X – S, Se). Бінарні, тернарні та тетрарні сполуки цих систем володіють діапазоном характерних властивостей від широкозонних до вузькозонних напівпровідників.

При дослідженнях використовувалися наступні методи: диференційно-термічний аналіз (дериватограф системи F. Paulik, J. Paulik, L. Erdey та установка, що складаються з печі регульованого нагріву «Термодент» фірми «Прогрет», з використанням комбінованої Pt/Pt–Rh термопари для контролю температури), рентгенофазовий аналіз (дифрактометр ДРОН 4-13 ( $CuK_{\alpha}$ -випромінювання,  $K_{\beta}$ -фільтр – Ni), рентгеноструктурний аналіз (дифрактометри ДРОН 4-13, Stoe Stadi P, STOE IPDS II), мікроструктурний аналіз (мікротвердометр Leica VMHT Auto з максимальним збільшенням  $\times 3811$ ), енергодисперсійна рентгенівська спектроскопія (скануючі електронні мікроскопи Hitachi S-4800 з EDX детектором від Oxford Instruments або PEMMA-102-02 (детектор – Si-кристал (з домішкою Li)).

У *першому* розділі проаналізовано відомі результати досліджень подвійних систем Tl–S(Se), Ga(In)–S(Se) та Si(Ge, Sn)–S(Se) та бінарних сполук  $Tl_2S(Se)$ ,  $Ga(In)_2S(Se)_3$  та  $Si(Ge, Sn)S(Se)_2$  та є вихідними компонентами досліджуваних квазіпотрійних систем.

У *другому* розділі розглянуто обмежуючі системи  $Tl_2S(Se)$ – $Ga(In)_2S(Se)_3$ ,  $Tl_2S(Se)$ – $Si(Ge, Sn)S(Se)_2$ ,  $Ga(In)_2S(Se)_3$ – $Si(Ge, Sn)S(Se)_2$  та подано деякі характеристики усіх сполук, що в них утворюються.

*Третій* та *четвертий* розділи присвячені досліджуванім квазіпотрійним системам – фазовим рівновагам на політермічних перерізах квазіподвійних систем  $\text{TlGa(In)Se}_2\text{--Si(Ge, Sn)S(Se)}_2$  та ізотермічних перерізах квазіпотрійних системах  $\text{Tl}_2\text{S(Se)--Ga(In)}_2\text{S(Se)}_3\text{--Ge(Sn)S(Se)}_2$  при 520 К відповідно, в яких виявлено більше двадцяти п'яти тетрарних сполук та значна кількість твердих розчинів на основі потрійних сполук  $\text{TlGa(In)S(Se)}_2$  цих систем.

У *п'ятому* розділі описано встановлені області склоутворення в чотирьох германієвмісних системах  $\text{Tl}_2\text{S(Se)--Ga(In)}_2\text{S(Se)}_3\text{--GeS(Se)}_2$ , які є доволі обширними при гарті розплавів від 1300 К.

В монографії систематизовано дослідження фазових рівноваг в квазіподвійних і квазіпотрійних системах, утворених бінарними та тернарними напівпровідниковими халькогенідами, залежно від їх вивченості.

**ВСТУП**

Потенціал, який відкривають шаруваті напівпровідники для вивчення ряду нових явищ у твердих тілах, далеко ще не вичерпаний та інтерес дослідників до них постійно зростає. Багатокомпонентні системи на основі халькогенідів Талію (ТІХ та їх похідних типу  $\text{TIC}^{\text{III}}\text{X}_2$ , що утворюються в системах  $\text{Tl}_2\text{X}-\text{C}^{\text{III}}_2\text{X}$  аналогічно до Cu- та Ag-вмісних систем) є близькими за властивостями до напівпровідників типу  $\text{D}^{\text{VI}}\text{X}_2$  ( $\text{C}^{\text{III}} - \text{Al, Ga, In}$ ;  $\text{D}^{\text{IV}} - \text{Si, Ge, Sn}$ ;  $\text{X} - \text{S, Se, Te}$ ) з шаруватою кристалічною будовою, яка є причиною їх сильної анізотропії властивостей [1-4]. Вони можуть використовуватися у ролі детекторів рентгенівського випромінювання, оптичних аналізаторів, фото- та рентгеноперетворювачів, приймачів видимої та ІЧ областей спектру, для застосувань у нелінійній оптиці та лазерній техніці тощо [5-30]. Також у системах  $\text{Tl}_2\text{X}-\text{D}^{\text{IV}}\text{X}_2$  утворюються сполуки  $\text{Tl}_4\text{D}^{\text{IV}}\text{X}_4$  і  $\text{Tl}_2\text{D}^{\text{IV}}\text{X}_3$ , що проявляють відносно високі показники термоелектричної добротності [31-35]. Відомі упорядковані тверді розчини на основі потрійних  $\text{TIC}^{\text{III}}\text{X}_2$  та деякі четверні представники: наприклад  $\text{TIC}^{\text{III}}\text{D}^{\text{IV}}\text{S}_4$  з декількома кристалографічними центрами з різними координаційними осередками на основі різних талієвмісних халькогенідів [36-38]. Талій в цих структурах зазвичай має ступінь окислення +1 і за рядом фізико-хімічних властивостей також є подібним до лужних металів, а ступінь їх вивчення є дуже обмеженим. Цей факт спонукав до досліджень у напрямку утворення твердих розчинів або четверних сполук [39-43], що мають значну кількість аналогів за участю одновалентних Cu, Ag та елементів лужних металів. Тому пошук нових матеріалів по перерізах  $\text{TIC}^{\text{III}}\text{X}_2-\text{D}^{\text{IV}}\text{X}_2$  в квазіпотрійних системах  $\text{Tl}_2\text{X}-\text{C}^{\text{III}}_2\text{X}-\text{D}^{\text{IV}}\text{X}_2$  та дослідження їхніх фізичних властивостей є актуальним і практично значущим завданням.

Сплави цих систем також є перспективними для дослідження через можливість одержання частини із них у склоподібному стані. Дослідження стекол на основі германій халькогенідів, модифікованих галій чи індій халькогенідами, викликає значний інтерес, який пов'язаний головними чином із



широкими областями прозорості, цікавими оптичними властивостями, хімічною стійкістю, тощо, що дозволяє використовувати їх у пристроях обчислювальної та лазерної техніки, для оптичного запису та збереження інформації, нелінійній оптиці тощо [9, 44, 45]. В значній кількості в склад халькогенідних стекел може бути введений як Аргентум так і Талій [46]. Підвищена здатність цих металів до склоутворення з германій халькогенідами пов'язана з тим, що вони взаємодіють не з одним халькогеном, а з обома компонентами бінарного халькогенідного скла. Модифікація одночасно сполуками  $C^{III}_2X_3$  та  $Tl_2X$  теж є перспективною через можливість подальшого застосування.

У монографії (том I) висвітлюються питання фізико-хімічної взаємодії компонентів у квазіпотрійних системах  $Tl_2X-C^{III}_2X_3-D^{IV}X_2$  ( $C^{III}$  – Ga, In;  $D^{IV}$  – Si, Ge, Sn; X – S, Se) та представляються результати дослідження процесу склоутворення в германієвмісних системах  $Tl_2S-Ga_2S_3-GeS_2$ ,  $Tl_2Se-Ga_2Se_3-GeSe_2$ ,  $Tl_2S-In_2S_3-GeS_2$  та  $Tl_2Se-In_2Se_3-GeSe_2$ .

---

### Список літератури:

1. Golubkov A.V., Dubrovskii G.B. & Shelykh A.I. Preparation and properties of  $GeS_2$  single crystals. *Semiconductors*, 1998, **32**, 734-735.  
<https://doi.org/10.1134/1.1187494>
2. Burton L.A., Whittles T.J., Hesp D., Linhart W.M., Skelton J.M., Hou B., Webster R.F., O'Dowd G., Reece C., Cherns D., Fermin D.J., Veal T.D., Dhanak V.R., Walsh A. Electronic and optical properties of single crystal  $SnS_2$ : an earth-abundant disulfide photocatalyst. *J. Mater. Chem. A*, 2016, **4**, 1312-1318.  
<https://doi.org/10.1039/C5TA08214E>
3. Yang Y., Liu S.-C., Yang W., Li Z., Wang Y., Wang X., Zhang S., Zhang Y., Long M., Zhang G., Xue D.-J., Hu J.-S., Wan L.-J. Air-Stable In-Plane Anisotropic  $GeSe_2$  for Highly Polarization-Sensitive Photodetection in Short Wave Region. *J. Am. Chem. Soc.*, 2018, **140**(11), 4150-4156. <https://doi.org/10.1021/jacs.8b01234>
4. Pham A.T., Vu T.H., Cheng C., Trinh T.L., Lee J.-E., Ryu H., Hwang C., Mo S.-K., Kim J., Zhao L.-D., Duong A.-T., Cho S. High-Quality  $SnSe_2$  Single Crystals: Electronic and Thermoelectric Properties. *ACS Appl. Energy Mater.*, 2020, **3**(11), 10787-10792. <https://doi.org/10.1021/acsaem.0c01846>

5. Itoga R.S., Kannewurf C.R. Electrical resistivity, hall effect and optical absorption in TlS,  $\text{TlS}_{0.5}\text{Se}_{0.5}$  and  $\text{TlSe}$ . *J. Phys. Chem. Solids.*, 1971, **32**(6), 1099-1110.  
[https://doi.org/10.1016/S0022-3697\(71\)80168-3](https://doi.org/10.1016/S0022-3697(71)80168-3)
6. Gasanly N.M., Goncharov A.F., Melnik N.N., Ragimov A.S., Tagirov V.I. Optical Phonons and Structure of  $\text{TlGaSe}_2$ ,  $\text{TlGaS}_2$ , and  $\text{TlInS}_2$  Layer Single Crystals. *Phys. Stat. Sol. (b)*, 1983, 116(2), 427-443.  
<https://doi.org/10.1002/pssb.2221160204>
7. Haniyas M.P., Anagnostopoulos A.N., Kambas K., Spyridelis J. Electrical and optical properties of as-grown  $\text{TlInS}_2$ ,  $\text{TlGaSe}_2$  and  $\text{TlGaS}_2$  single crystals. *Mater. Res. Bull.*, 1992, **27**(1), 25-38. [https://doi.org/10.1016/0025-5408\(92\)90039-3](https://doi.org/10.1016/0025-5408(92)90039-3)
8. Allakhverdiev K.R., Akhmed-zade N.D., Mamedov T.G., Mamedov T.S., Seidov M. G. Yu. Osobennosti povedeniya sloistikh kristallov  $\text{TlInS}_2$  i  $\text{TlGaSe}_2$  vblizi fazovikh perekhodov v postoyannom elektricheskom pole. *Fiz. Nizk. Temp.* 2000, **26**, 76-83. <https://doi.org/10.1063/1.593863>
9. Qasrawi A.F., Gasanly N.M. Photoelectronic, optical and electrical properties of  $\text{TlInS}_2$  single crystals. *Phys. Status Solidi A*, 2003, **199**(2), 277-283.  
<https://doi.org/10.1002/pssa.200306668>
10. Kato A., Nishigaki M., Mamedov N., Yamazaki M., Abdullayeva S., [Kerimova E.](#), Uchiki H., Iida S. Optical properties and photo-induced memory effect related with structural phase transition in  $\text{TlGaS}_2$ . *J. Phys. Chem. Solids*, 2003, **64**, 1713-1716. [http://dx.doi.org/10.1016/S0022-3697\(03\)00065-9](http://dx.doi.org/10.1016/S0022-3697(03)00065-9)
11. Ashraf I.M. Photophysical Properties of  $\text{TlGaS}_2$  Layered Single Crystals. *J. Phys. Chem. B*, 2004, **108**(30), 10765-10769. <https://doi.org/10.1021/jp0311411>
12. Yursek N.S., Gansaly N.M., Ozkan H., Karci O. Trapping Center Parameters in  $\text{TlInS}_2$  Layered Crystals by Thermally Stimulated Current Measurements. *Acta Phys. Pol. A*, 2004, **106**(1), 95-103. <https://doi.org/10.12693/aphyspola.106.95>
13. Qasrawi A.F., Gasanly N.M. Optoelectronic and electrical properties of  $\text{TlGaS}_2$  single crystal. *J. Phys. Chem. Solids*, 2005, **202**(13), 2501-2507.  
<https://doi.org/10.1002/pssa.200521190>
14. Sentürk E., Tümbek L., Salehli F., Mikailov F. A. Incommensurate phase properties of  $\text{TlGaSe}_2$  layered crystals. *Cryst. Res. Technol.*, 2005, **40**(3), 248-252.  
<http://dx.doi.org/10.1002/crat.200410333>
15. Panich A.M. Electronic properties and phase transitions in low-dimensional semiconductors. *J. Phys. Condens. Matter.*, 2008, **20**, 293202/1-42.  
<https://doi.org/10.1088/0953-8984/20/29/293202>
16. Seyidov M.-H.Yu., Suleymanov R.A. Anomalies in the electrophysical, thermal, and elastic properties of layered ferroelectric semiconductor  $\text{TlGaSe}_2$ : Instability in the electronic subsystem. *Phys. Solid State*, 2008, **50**, 1219-1226.  
<https://doi.org/10.1134/S1063783408070056>

17. Shaban H.T. Measurements of transport properties of TlGaSe<sub>2</sub> crystals. *Mater. Chem. Phys.*, 2010, **119**(1-2), 131-134. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2009.08.034>
18. Johnsen S., Liu Z., Peters J.A., Song J.-H., Peter S.C., Malliakas C.D., Cho N.K., Jin H., Freeman A.J., Wessels B. W., Kanatzidis M.G. Thallium Chalcogenide-Based Wide-Band-Gap Semiconductors: TlGaSe<sub>2</sub> for Radiation Detectors. *Chem. Mater.*, 2011, **23**, 3120-3128. <https://doi.org/10.1021/cm200946y>
19. Liu Z., Peters J.A., Zang C., Cho N.K., Wessels B.W., Johnsen S., Peter S., Androulakis J., Kanatzidis M.G., Song J.-H., Jin H., Freeman A.J. Tl-based wide gap semiconductor materials for x-ray and gamma ray detection. *Proc. SPIE 8018, Chemical, Biological, Radiological, Nuclear, and Explosives (CBRNE) Sensing XII*, 80180H (3 June 2011). <https://doi.org/10.1117/12.883230>
20. Fedotov, A. K., Tarasik, M. I., Svito, I. A., Zhukowski, P., Koltunowicz, T. N., Mammadov, T. G., Seyidov, M. Yu., Suleymanov, R. A., Grivickas, V., Bichbaevas, V. Electrical properties of the layered single crystals TlGaSe<sub>2</sub> and TlInS<sub>2</sub>. *Prz. Elektrotech.*, 2012, **88**(7a), 301-304.
21. Fedotov A.K., Tarasik M.I., Mammadov T.G., Svito I.A., Zhukowski P., Koltunowicz T.N., Seyidov M-H.Yu., Suleymanov R.A., Grivickas V., Bichbaevas V. Electrical properties of the layered single crystals TlGaSe<sub>2</sub> and TlInS<sub>2</sub>. *Prz. Elektrotech (Electr. Rev.)*, 2012, **88**(7a), 301-304. <http://elib.bsu.by/handle/123456789/27440>
22. Vasilyev V.P., Minaev V.S., Batyunya L.P. Thermodynamic properties, phase diagrams and glassformation of thallium chalcogenides. *Chalcogenide Lett.*, 2013, **10**(11), 485-507.
23. Isik M, Bulur E and Gasanly N M Low-temperature thermoluminescence in TlGaS<sub>2</sub> layered single crystals. *J. Lumin.*, 2013, **135**, 60-65. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2012.10.025>
24. Seyidov, M.-H.Y., Odrinskii, A.P., Suleymanov, R.A. *et al.* Pyroelectric properties and structural defects of a layered TlInS<sub>2</sub> crystal doped with lanthanum. *Phys. Solid State*, 2014, **56**, 2028-2034. <https://doi.org/10.1134/S1063783414100254>
25. Goudarzi M., Ghanbari D., Salavati-Niasari M. Photo-catalyst thallium sulfide: synthesis and optical characterization different morphologies of Tl<sub>2</sub>S nanostructures. *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.*, 2015, **26**(11), 8798-8806. DOI: [10.1007/s10854-015-3560-8](https://doi.org/10.1007/s10854-015-3560-8)
26. Korolik O.V., Kaabi S.A.D., Gulbinas K., Mazanik N.V., Drozdov N.A., Grivickas V. Band edge photoluminescence of undoped and doped TlInS<sub>2</sub> layered crystals // *J. Lumin.* 2017. Vol. 187. P. 507-512. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2017.03.065>

27. Shen S., Liang Y., Ma Y., Huang B., Wei W., Dai Y. Tl<sub>2</sub>S: a metal-shrouded two-dimensional semiconductor. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2018, **20**(21), 14778-14784. <https://doi.org/10.1039/C8CP02303D>
28. Xin X., Liu F., Yan X.-Q., Hui W., Zhao X., Gao X., Liu Z.-B., Tian J.-G. Two-photon absorption and non-resonant electronic nonlinearities of layered semiconductor TlGaSe<sub>2</sub>. *Opt. Express*, 2018, **26**(26), 33895-33905. <https://doi.org/10.1364/OE.26.033895>
29. Martynyuk-Lototska I., Mys O., Say A., Trach I., Adamenko D., Gomonnai O.O., Roman I., Vlokh R. Anisotropy of acoustic and thermal expansion properties of TlInSe<sub>2</sub> crystals. *Phase Trans.*, 2019, **92**(1), 23-35. <https://doi.org/10.1080/01411594.2018.1545227>
30. Hosokawa S., Stellhorn J. R., Ikemoto H., Mimura K., Wakita K., Mamedov N. Lattice distortions in TlInSe<sub>2</sub> thermoelectric material studied by X-ray absorption fine structure. *Phys. Status Solidi (a)*, 2017, **215**(1), 1700416. <https://doi.org/10.1002/pssa.201700416>
31. Shevelkov A.V. Chemical aspects of creation of thermoelectric materials. *Usp. Khim.*, 2008, **77**, 867.
32. Малаховська Т.О., Глух О.С., Сабов М.Ю., Барчій І.Є., Переш Є.Ю. Термоелектричні властивості монокристалів сполук Tl<sub>4</sub>SnS<sub>4</sub>(Se<sub>4</sub>) та Tl<sub>2</sub>SnS<sub>3</sub>(Se<sub>3</sub>). *Укр. хім. журн.*, 2009, **75**(5), 25-27.
33. Термоелектричний матеріал: пат. 43564 Україна: МПК H01L 35/12 / Малаховська Т.О., Сабов М.Ю., Переш Є.Ю., Галаговець І.В., Беца В.В. – № у 2009 01946; заявл. 04.03.09; опубл. 25.08.09, Бюл. № 16. – 3 с.
34. Козьма А.А., Кун Г.В., Малаховська Т.О., Барчій І.Є., Переш Є.Ю., Сабов М.Ю., Рубей Л.І. Особливості утворення та термоелектричні властивості полікристалів сполуки Tl<sub>2</sub>SnSe<sub>3</sub>. *Наук. вісник Ужгород. ун-ту (Сер. Хімія)*, 2013, **1**(29), 10-13.
35. Переш Є.Ю., Малаховська Т.О., Сабов М.Ю., Барчій І.Є., Кун Г.В. Сполуки Tl<sub>4</sub>SnS<sub>3</sub>(Se<sub>3</sub>,Te<sub>3</sub>), Tl<sub>4</sub>PbSe<sub>3</sub>(Te<sub>3</sub>), Tl<sub>2</sub>SnS<sub>3</sub>, Tl<sub>4</sub>SnS<sub>4</sub>: властивості та їх закономірності. *Наук. вісник Ужгород. ун-ту (Сер. Хімія)*, 2015, **2**(34), 20-23.
36. Gasanly N. M. Effect of Isomorphic Atom Substitution on the Lattice Parametres and the Optical Absorption Edge of TlGaSe<sub>2</sub>–TlInSe<sub>2</sub> Mixed Crystals. *J. Korean Phys. Soc.*, 2006, **48**(5), 914-918.
37. Gomonnai A.V., Petryshynets I., Azhniuk Yu.M., Gomonnai O.O., Roman I.Yu., Turok I.I., Solomon A.M., Rosul R.R., Zahn D.R.T. Growth and characterisation of sulphur-rich TlIn(S<sub>1-x</sub>Se<sub>x</sub>)<sub>2</sub> single crystals. *J. Crystal Growth.*, 2013, **367**, 35-41. <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2013.01.008>
38. Kerimova E., Mustafaeva S., Guseinova D., Efendieva I., Babaev S., Mamedov T.G., Mamedov T.S., Salaeva Z., Allahverdiev K. The influence of hydrostatic

- pressure on the electrical Conductivity and optical properties of chain-layered  $\text{TlInSe}_2$   $\text{TlInSe}_2$ – $\text{TlInS}_2$  solid solutions. *Phys. Stat. Sol. (a)*, 2000, **179**(1), 199-203. <https://doi.org/10.1080/01411594.2019.1642475>
39. Nakamura Y., Nakai I., Nagashima K. Preparation and characterization of the quaternary chalcogenides  $\text{Tl-III-IV-S}_4$  (III=Al, Ga, In; IV=Si, Ge). *Mater. Res. Bull.*, 1984, **19**(5), 563-570. [https://doi.org/10.1016/0025-5408\(84\)90123-5](https://doi.org/10.1016/0025-5408(84)90123-5)
40. Nakamura Y., Aruga A., Nakai I. The crystal structure of a new thiosilicate of thallium,  $\text{TlInSiS}_4$ . *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 1984, **57**(7), 1718-1722.
41. Kumari A., Vidyasagar K. Solid-state synthesis, structural variants and transformation of three-dimensional sulfides,  $\text{AGaSnS}_4$  (A=Na, K, Rb, Cs, Tl) and  $\text{Na}_{1.263}\text{Ga}_{1.263}\text{Sn}_{0.737}\text{S}_4$ . *J. Sol. State. Chem.*, 2007, **180**(7), 2013-2019. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2007.04.017>
42. Yohannan J.P., Vidyasagar K. Syntheses, structural variants and characterization of  $\text{AlnM'S}_4$  (A=alkali metals, Tl;  $M' = \text{Ge, Sn}$ ) compounds; facile ion-exchange reactions of layered  $\text{NaInSnS}_4$  and  $\text{KInSnS}_4$  compounds. *J. Sol. State. Chem.*, 2016, **238**, 291-302. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2016.03.045>
43. Friedrich D., Byun H.R., Hao S., Patel S., Wolverton C., Jang J.I., Kanatzidis M.G. Layered and Cubic Semiconductors  $\text{AGaM} Q_4$  ( $A^+ = \text{K}^+, \text{Rb}^+, \text{Cs}^+, \text{Tl}^+$ ;  $M^{4+} = \text{Ge}^{4+}, \text{Sn}^{4+}$ ;  $Q^{2-} = \text{S}^{2-}, \text{Se}^{2-}$ ) and High Third-Harmonic Generation. *J. Am. Chem. Soc.*, 2020, **142**(41), 17730-17742. <https://doi.org/10.1021/jacs.0c08638>
44. Liu X., Shen S., Jha A. Investigation on the kinetics of devitrification of  $\text{GeS}_2$ -based glasses. *J. Mater. Res.*, 2005, **20**(4), 856-863. <https://doi.org/10.1557/JMR.2005.0125>
45. Nakanishi T., Tomii Y., Hachiya K. Temperature dependence of the photoinduced fatigue-recovery phenomena of photoluminescence under prolonged irradiation in  $\text{GeS}_2$  chalcogenide glass. *J. Non Cryst. Sol.*, 2008, **354**(15-16), 1627-1632. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrsol.2007.10.015>
46. Bokova M., Paraskiva A., Kassem M., Bychkov E. Mixed cation  $\text{Ag}_2\text{S}$ – $\text{Tl}_2\text{S}$ – $\text{GeS}_2$  glasses: macroscopic properties and Raman scattering studies. *J. Phys.: Condens. Matter.*, 2020, **32**, 264004. <https://doi.org/10.1088/1361-648X/ab7c91>

## РОЗДІЛ 1. ПОДВІЙНІ СИСТЕМИ

У розділі наведено огляд літературних відомостей по взаємодії компонентів у бінарних системах  $Tl-X$ ,  $C^{III}-X$ ,  $D^{IV}-X_2$  ( $C^{III}$  – Ga, In;  $D^{IV}$  – Si, Ge, Sn;  $X$  – S, Se) та деяких властивостях сполук  $Tl_2X$ ,  $C^{III}_2X_3$ ,  $D^{IV}X_2$ .

1.1. Системи  $Tl-X$  ( $X$  – S, Se)

Фазові рівноваги у системах  $Tl-S$  і  $Tl-Se$  та властивості сполук, які в них утворюються, описані у роботах [1-5]. У системі  **$Tl-S$**  існує п'ять сульфідів  $Tl_2S$ ,  $Tl_4S_3$ ,  $TlS$ ,  $Tl_2S_3$ ,  $Tl_2S_5$  (рис. 1.1 а). Фаза  $Tl_2S$  плавиться конгруентно при 728 К [3]. В системі  **$Tl-Se$**  утворюється три проміжні сполуки  $Tl_2Se$ ,  $TlSe$ ,  $Tl_2Se_3$  (рис. 1.1 б).  $Tl_2Se$  має конгруентний характер плавлення при 670 К [1] чи 663 К [5].

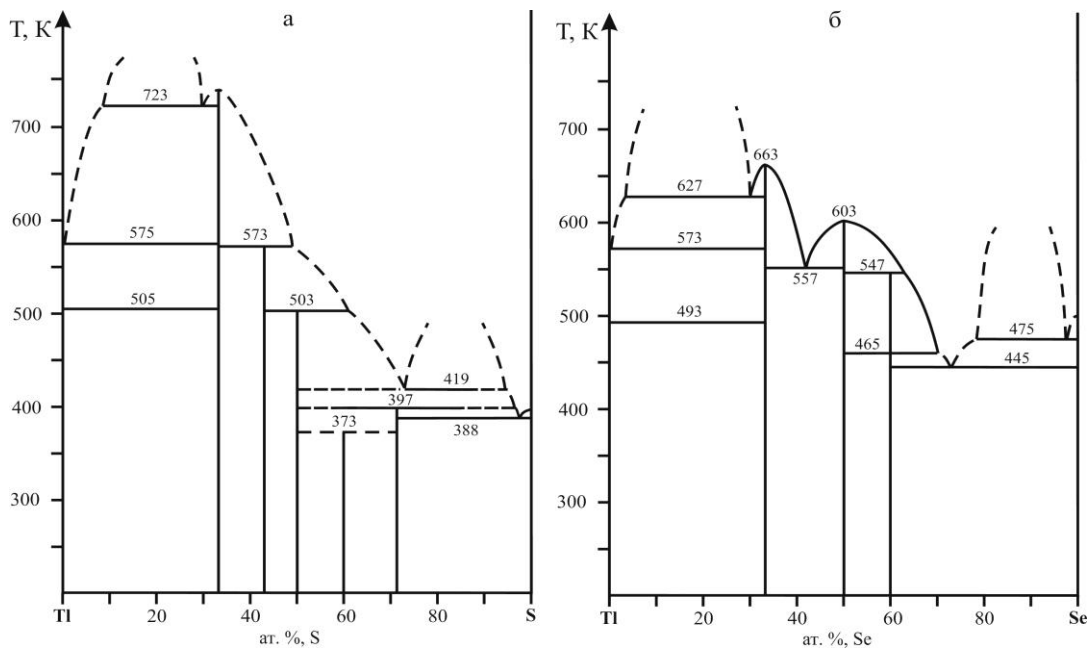


Рис. 1.1. Діаграми стану систем:  $Tl-S$  (а) [3],  $Tl-Se$  (б) [1]

$Tl_2S$  кристалізується в ПГ  $R3$  [5, 6] чи  $HP9$  [2], а  $Tl_2Se$  в ПГ  $P4/nsc$  [7].

Халькогеніди талію мають широкий спектр напівпровідникових властивостей і можуть застосовуватися для виготовлення високошвидкісних оптичних дисків [4-10].

1.2. Системи  $C^{III}-X$  ( $C^{III} - Ga, In; X - S, Se$ )

Системи  $C^{III}-X$  ( $C^{III} - Ga, In; X - S, Se$ ) представлені в роботах [1, 11-21].

В системі **Ga-S**, яка побудована лише в області концентрацій 0-60 ат. % S (рис. 1.2 а), існує чотири сполуки: GaS, Ga<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, Ga<sub>2</sub>S і Ga<sub>4</sub>S<sub>5</sub>, а в системі **Ga-Se** три: GaSe, Ga<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>, Ga<sub>2</sub>Se (рис. 1.2 б).

В системі **In-S** (рис. 1.2 в), що побудована також в інтервалі 0-60 ат. % S, існує чотири сульфідів: InS, In<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, In<sub>3</sub>S<sub>4</sub> і In<sub>5</sub>S<sub>6</sub>, в системі **In-Se** встановлено наявність чотирьох селенідів: InSe, In<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>, In<sub>5</sub>Se<sub>6</sub> і In<sub>2</sub>Se (рис. 1.2 г).

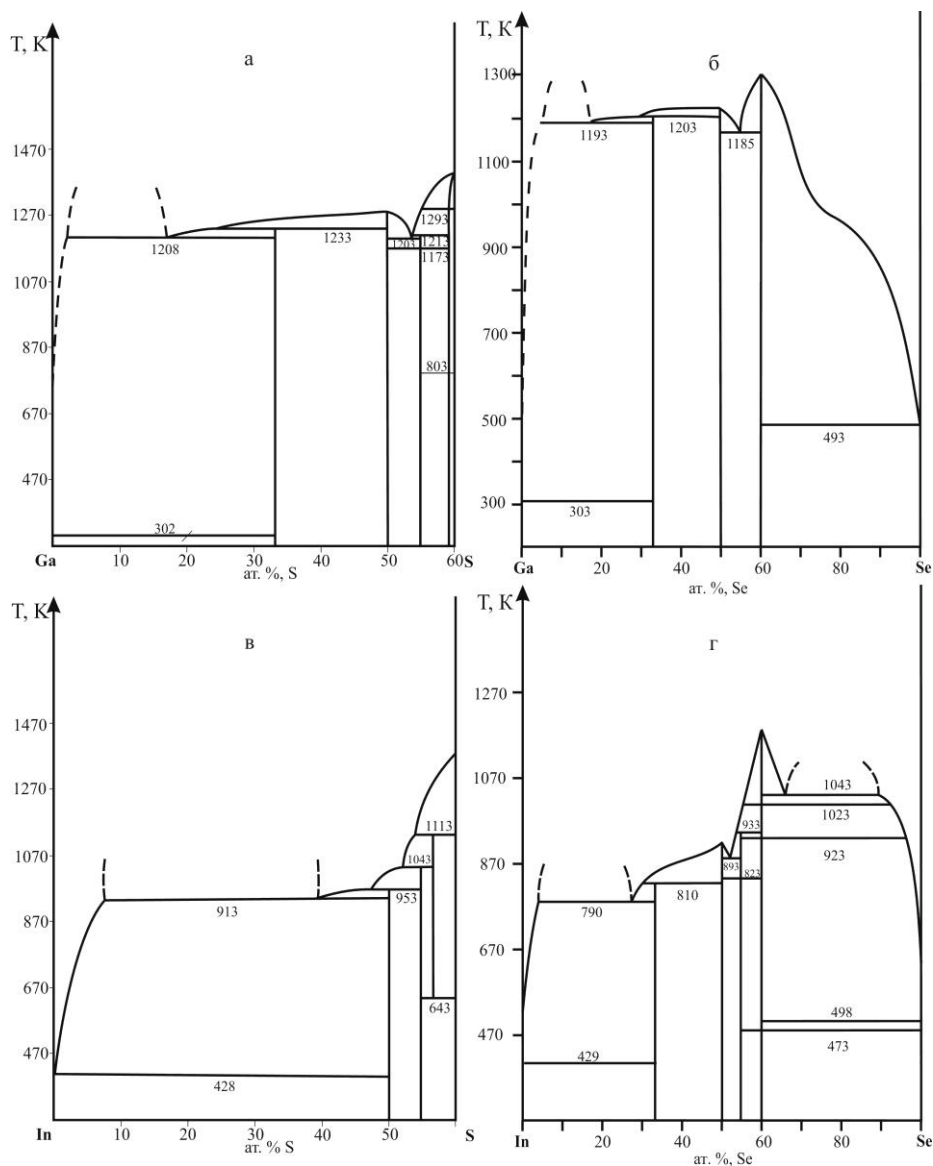


Рис. 1.2. Діаграми стану систем: Ga-S (а) [12], Ga-Se (б) [14], In-S (в) [19], In-Se (г) [20]

Усі сполуки  $C^{III}_2X_3$  плавляться конгруентно, для них властивий поліморфізм. Автори [17] подають діаграму In–S, де  $In_2S_3$  існує нижче 688 і вище 1023 К. Нові дослідження сполуки  $In_2S_3$  в температурному діапазоні від 300 до 1300 К [22] підтвердили існування трьох її модифікацій зі структурними переходами при температурах 717 К і вище 1049 К.

Кожна із бінарних сполук  $C^{III}_2X_3$  має по декілька кристалічних модифікацій [20, 22-29]. Згідно [20]  $\alpha$ - $Ga_2S_3$  кристалізується в ПГ  $F-43m$ ,  $\beta$ - $Ga_2S_3$  – в ПГ  $P6_3mc$ ,  $\gamma$ - $Ga_2S_3$  – в ПГ  $P6_5$ ; для  $\gamma$ - $Ga_2S_3$  в роботі [23] наведена ПГ  $Cc$ . Для  $\alpha$ - та  $\gamma$ -галій(III) селеніду автори тієї ж роботи [20] вказують ПГ  $F-43m$ ; для  $\beta$ - $Ga_2Se_3$  згідно [24] подана ПГ  $I4_1/acd$ , а згідно [25] – ПГ  $Cc$ . В роботі [22] проаналізовано значна кількість публікацій, що подають розшифрування структури  $In_2S_3$ , та представлено повне її уточнення при 309, 749 та 1099 К: НТМ  $\beta$ - $In_2S_3$  має тип катіонно-дефектної шпінелі з ПГ  $I4_1/amd$ ; ВТМ1  $\alpha$ - $In_2S_3$  – кубічна ПГ  $Fd-3m$  та ВТМ2  $\gamma$ - $In_2S_3$  – тригональна ПГ  $P-3m1$  відповідно. Поєднуючи сучасні методи аналізу та результати попередніх структурних досліджень  $In_2Se_3$  авторами [26] описано кристалічні структури двох шаруватих політипів  $\alpha$ - $In_2Se_3$  за кімнатної температури: 3R і 2H, що кристалізуються в ПГ  $P6_3mc$  та  $R-3m$ ; також розглянуто взаємозв'язок між цими модифікаціями та відомими в літературі:  $\alpha$ - $In_2Se_3$  (ПГ  $P6_3mc$ ,  $R3m$ )  $\leftrightarrow$   $\beta$ - $In_2Se_3$  (ПГ  $R-3m$ )  $\leftrightarrow$   $\gamma$ - $In_2Se_3$  (ПГ  $P6_1$ ) та  $\beta$ - $In_2Se_3$  (ПГ  $P6_3/mmc$ )  $\leftrightarrow$   $\gamma$ - $In_2Se_3$  (ПГ  $R3m$ ).

Халькогеніди елементів III групи періодичної системи мають широкий діапазон властивостей, що змінюються від значень, характерних для напівпровідників з великою шириною забороненої зони до вузькозонних напівпровідників і мають практичне застосування [23]. Зокрема  $Ga_2S_3$  – фоточутливий матеріал з високим граничним електроопором і високим значенням ширини забороненої зони [4]. Відповідний галій селенід  $Ga_2Se_3$  використовується як робочий елемент детекторів для дозиметрії великих доз та інтенсивностей іонізуючого випромінювання [27]. Сполука  $In_2S_3$  завдяки фотолюмінесцентним властивостям використовується в сонячних елементах на основі  $Cu(In, Ga)Se_2$  як нетоксичний замітник  $CdS$  [28, 29].  $In_2Se_3$  є



напівпровідником з *n*-типом провідності та застосовується для виробництва фотоелектричних сонячних елементів та йонних батарей [30, 31].

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

Сполуки  $D^{IV}X_2$  утворюються в системах  $D^{IV}-X$  [32-43] та мають відкритий максимум плавлення:  $SiS_2$  при 1325 К,  $SiSe_2$  – 1245 К,  $GeS_2$  – 1123 К,  $GeSe_2$  – 1015 К,  $SnS_2$  – 1143 К,  $SnSe_2$  – 948 К (рис. 1.3, 1.4) [33-35, 37, 42]. У цих системах також реалізуються сполуки при еквімолярному співвідношенні вихідних компонентів, однак стабільними вони є у германіє- та станумовмісних системах. Обидві сполуки  $SiS(Se)_2$  систем **Si-S** (рис.1.3 а) та **Si-Se** (рис.1.3 б) активно гідролізують з вологою повітря чи водою, що стало причиною наближеної побудови діаграм [33, 34]. В роботах [35, 36] підсумовується уся відома інформацію.

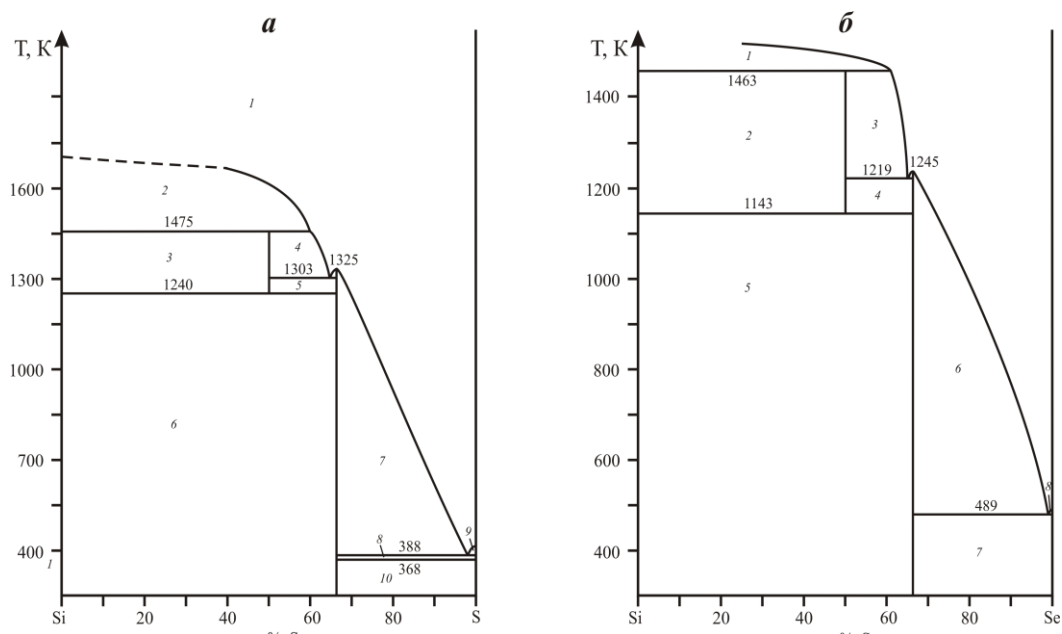


Рис. 1.3. Діаграми стану систем Si-S (а) [33], Si-Se (б) [34]

Згідно робіт [35, 37] на T-x діаграмі стану системи **Ge-S** вказується на існування двох сполук  $GeS$  і  $GeS_2$  (рис. 1.4 а).  $GeS_2$  має вузьку область гомогенності і володіє поліморфним перетворенням, що протікає в інтервалі

температур 770-793 К. Про фазові рівноваги системи **Ge–Se** повідомляється в значній кількості робіт [35, 37-39]. Фінальна фазова діаграма [37] представлена на рис.1.4 б. Германій халькогеніди легко склуються. Інтервал їх склоутворення залежить від технологічних умов одержання. У  $\text{GeS}_2$  температура склування є найвищою серед відомих халькогенідних стекел і складає 758 К [40].

Огляд по фазових рівновагах в системі **Sn–S** проведений в роботах [32, 41, 42]. В ній утворюється чотири сполуки  $\text{SnS}$ ,  $\text{Sn}_2\text{S}_3$ ,  $\text{Sn}_3\text{S}_4$  і  $\text{SnS}_2$  (рис. 1.4 в). Фазові рівноваги в системі **Sn–Se**, де виявлено дві сполуки –  $\text{SnSe}$  і  $\text{SnSe}_2$ , зображено на рис. 1.4 г та описано в [32, 42, 43].

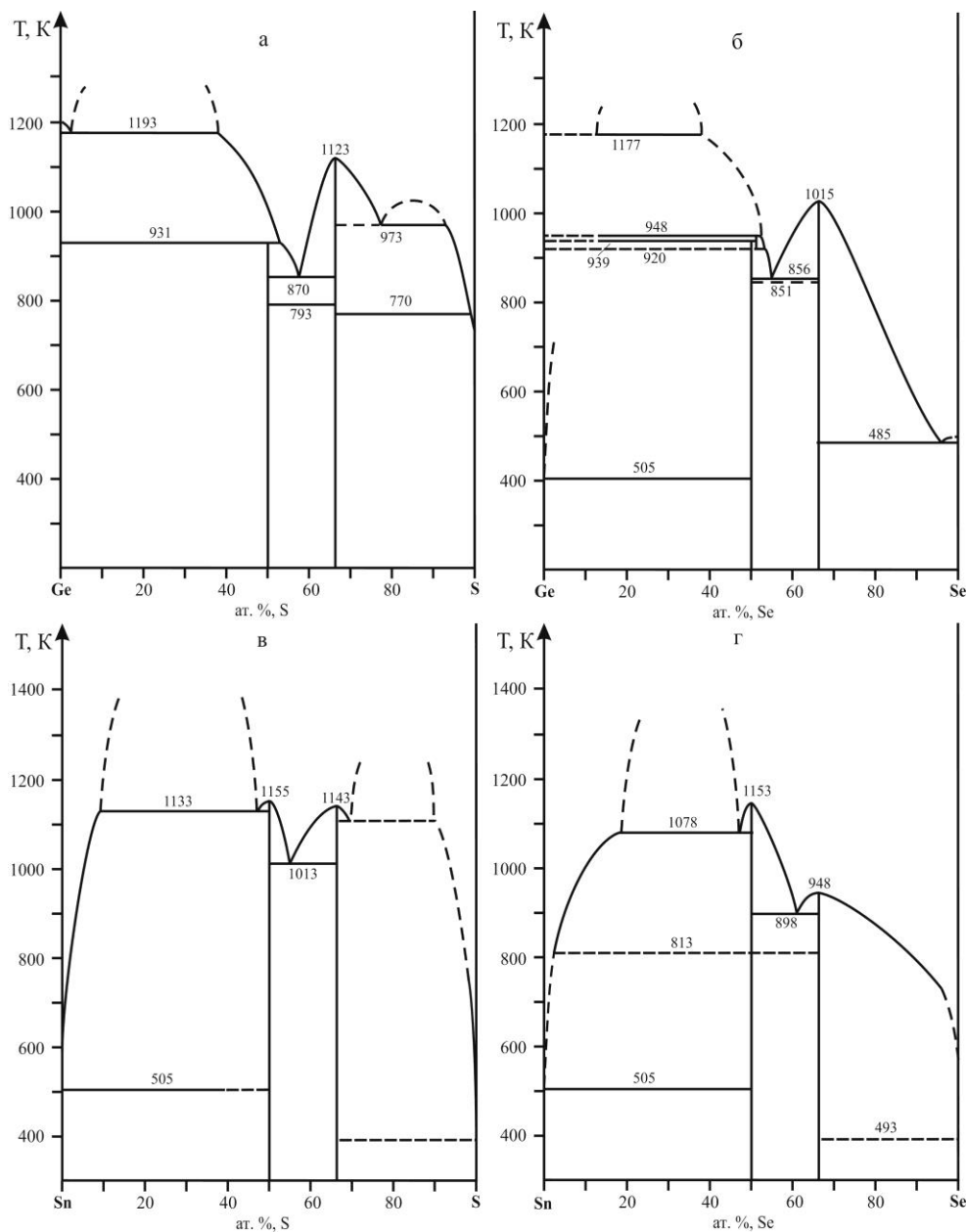


Рис. 1.4. Діаграми стану систем: Ge–S (а) [35], Ge–Se (б) [37], Sn–S (в) [42], Sn–Se (г) [42]

Основні дані щодо кристалохімічних параметрів бінарних сполук  $D^{IV}X_2$ : у випадку сульфідів і селенідів Силіцію кристалічну структуру розглядають, як протяжні ланцюгові утворення, побудовані з катіонцентрованих тетрадрів, сполучених ребрами (ПГ *Ibam* [44]); сполуки  $GeX_2$  [45-48] мають шарувату будову (ПГ *Pc* для  $\alpha$ - $GeS_2$ , ПГ  $P2_1/c$   $\beta$ - $GeS_2$  та  $GeSe_2$ ), тетраедричні формування орієнтовані перпендикулярно площині (001); халькогеніди Стануму кристалізуються у структурі типу  $CdI_2$  (ПГ  $P\bar{3}m1$ ) [49-51].

Сполуки  $D^{IV}X_2$  застосовуються для створення порогових перемикачів, оптичної та голографічної пам'яті, термоелектричних матеріалів та матеріалів сучасної ІЧ-оптоелектроніки тощо [32, 35, 49-52].

---

### Список літератури:

1. Hansen M., Elliott R. P., Anderko K. Constitution of Binary Alloys (Metallurgy). *Publisher: McGraw-Hill*, 1965, 877 p.
2. Vassiliev V.P., Minaev V.S. Tl–S phase diagram, structure and thermodynamic properties. *J. Optoelectron. Adv. Mater.*, 2008, **10**(6), 1299-1305.
3. Kabre S., Guitlard M., Fhahaut S. Sur le diagramme de phases du système thallium–soufre. *C. R. Acad. Sci. C. Paris*, 1974, **278**(16), 1043-1046.
4. Medvedeva Z.S. Khalkogenidi III B podgruppi periodicheskoi sistemy. *M: Nauka*, 1968, 216 s.
5. Vassiliev V.P., Minaev V.S., Batyunya L.P. Thermodynamic properties, phase diagrams and glassformation of thallium chalcogenides. *Chalcogenide Lett.*, 2013, **10**(11), 485-507.
6. Giester G., Lengauer C.L., Tillmanns E., Zemann J. Tl<sub>2</sub>S: Re-Determination of Crystal Structure and Stereochemical Discussion. *J. Solid State Chem.*, 2002, **168**(1), 322-330. DOI: [10.1006/jssc.2002.9711](https://doi.org/10.1006/jssc.2002.9711)
7. Stasova M.M., Vainshtein B.K. Elektronograficheskoe opredelenie struktury Tl<sub>2</sub>Se. *Kristallografiya*, 1958, **3**(2), 141-147.
8. Vasilev V.P., Nikolskaya A.V., Gerasimov Ya.I. Termodinamicheskie svoistva metallicheskih splavov. *Baku: ELM*, 1975, 40-46.
9. Badr A.M., Elshaikh H.A., Ashraf I.M. Impacts of Temperature and Frequency on the Dielectric Properties for Insight into the Nature of the Charge Transports in the Tl<sub>2</sub>S Layered Single Crystals. *J. Mod. Phys.*, 2011, **2**(1), 12-25. DOI: [10.4236/jmp.2011.21004](https://doi.org/10.4236/jmp.2011.21004)

10. Kasandzhan B.I., Lobanov A.A., Selin Yu.I., Tsurikov A.A. Elektroprovodnost i termo-e.d.s. khalkogenidov talliya sostava  $Tl_2B^{VI}$  v zhidkom sostoyanii. *Izv. AN SSSR. Neorg. mater.*, 1971, **7**(6), 1061-1062.
11. Pardo M. P., Guittard M., Chilouet A., Tomas A. Diagramme de phases gallium-soufre et etudes structurales des phases solides. *J. Solid State Chem.*, 1993, **102**, 423-433. DOI: [10.1006/jssc.1993.1054](https://doi.org/10.1006/jssc.1993.1054)
12. Rustamov P.G., Mardakhaev B.I., Safarov M.G. Issledovanie diagrammi sostoyaniya sistemy gallii–sera. *Izv. AN SSSR. Neorg. mater.*, 1967, **3**(3). 479-484.
13. Okamoto H., Massalski T.B. Ga–S (Gallium–Sulfur). Binary Alloy Phase Diagrams. *Materials Park, Ohio: ASM International*, 1990, **2**, 1849-1850.
14. Rustamov P.G., Babaeva B.K., Luzhnaia N.P. Vzaymodeistvye hallyia s selenom. *Izv. AN SSSR. Neorg. mater.*, 1965, **1**(6), 843-844.
15. Okamoto H. Ga–Se (Gallium–Selenium). *J. Phase Equilib. Diffus.*, 2009, **30**(6), 658. <https://doi.org/10.1007/s11669-009-9601-3>
16. Zavrazhnov A.Y., Naumov A.V., Anorov P.V. Goncharova E. G., Sidei V. I., Pervov V. S. T–x phase diagram of the In–S system. *Inorg. Mater.*, 2006, **42**(12), 1294-1298. <https://doi.org/10.1134/S0020168506120028>
17. Kosyakov A. V., Zavrazhnov A. Yu., Naumov A. V. Refinement of the In–S phase diagram using spectrophotometric characterization of equilibria between hydrogen and indium sulfides. *Inorg. Mater.*, 2010, **46**(4), 343-345. <https://doi.org/10.1134/S0020168510040035>
18. Okamoto H. In–S (Indium–Sulfur). *J. Phase Equilib.*, 2013, **34**(2), 149-150. <https://doi.org/10.1007/s11669-012-0152-7>
19. Stubbs M.F., Schufle I.A., Thompson A.I., Duncan I.M. The In–In<sub>2</sub>S<sub>3</sub> system. *J. Amer. Chem. Soc.*, 1952, **72**, 1441-1443.
20. Abrikosov N.Kh., Bankina V.F., Poretskaya L.V., Skudnova Ye.V., Chizhevskaya S.N. Poluprovodnikovye khalkogenidy i splavy na ikh osnove. *M.: Nauka*, 1975. 220 s.
21. Okamoto H. In–Se (Indium–Selenium). *J. Phase Equilibria Diffus.*, 2004, **25**(2), 201. <https://doi.org/10.1007/s11669-004-0031-y>
22. Pistor P., Merino Álvarez J. M., León M., di Michiel M, Schorr S., Klenk R., Lehmann S. Structure reinvestigation of  $\alpha$ -,  $\beta$ - and  $\gamma$ -In<sub>2</sub>S<sub>3</sub>. *Acta Crystallogr. B Struct. Sci. Cryst. Eng. Mater.*, 2016, **72**(3), 410-415. <https://doi.org/10.1107/S2052520616007058>
23. Jones C. Y., Bryan J. C., Kirschbaum K., Edwards J. G. Refinement of the crystal structure of digallium trisulfide, Ga<sub>2</sub>S<sub>3</sub>. *Z. Kristallogr. NCS*, 2001, **216**(1-4), 327-328. <https://doi.org/10.1524/ncrs.2001.216.14.349>
24. Khan M.Y., Ali S.Z. Crystal data for  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>. *J. Appl. Cryst.*, 1977, **10**, 70-71. <https://doi.org/10.1107/S0021889877012874>

25. Lübbers D., Leute V. The crystal structure of  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>. *J. Solid State Chem.*, 1982, **43**(3), 339-345. [https://doi.org/10.1016/0022-4596\(82\)90250-X](https://doi.org/10.1016/0022-4596(82)90250-X)
26. Küpers M., Konze P. M., Meledin A., Mayer J., Englert U., Wuttig M., Dronskowski R. Controlled Crystal Growth of Indium Selenide, In<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>, and the Crystal Structures of  $\alpha$ -In<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>. *Inorg. Chem.*, 2018, **57**(18), 11775-11781. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.8b01950>
27. Savchenko K.V. Rentgenoindutsirovanaya provodimost Ga<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>. *Pisma v ZhTF*, 2008. **34**(22). 30-35.
28. Jayakrishnan R., John T.T., Kartha S.C., Vijayakumar K.P., Abe T., Kashiwaba Y. Defect analysis of sprayed  $\beta$ -In<sub>2</sub>S<sub>3</sub> thin films using photoluminescence studies. *Semicond. Sci. and Technol.*, 2005, **20**(12), 1162-1167. DOI: [10.1088/0268-1242/20/12/003](https://doi.org/10.1088/0268-1242/20/12/003)
29. Puspitasari I., Gujar T.P., Jung K.D., Joo O.S. Simple chemical method for nanoporous network of In<sub>2</sub>S<sub>3</sub> platelets for buffer layer in CIS solar cells. *J. Mater Process Technol.*, 2008, **201**(1-3), 775-779. <https://doi.org/10.1016/j.jmatprotec.2007.11.307>
30. Kenawy M.A., Zayed H.A., Abo El-Soud, A.M. A.c. photoconductivity and optical properties of bulk polycrystalline and amorphous In<sub>x</sub>Se<sub>1-x</sub> thin films. *J. Mater. Sci: Mater. Electron.*, 1990, **1**, 115-117. <https://doi.org/10.1007/BF00694919>
31. Julien C., Hatzikraniotis E. Chevy A., Kambas K. Electrical behavior of lithium intercalated layered In–Se compounds. *Mater. Res. Bull.*, 1985. **20**(3). 287-292. [https://doi.org/10.1016/0025-5408\(85\)90185-0](https://doi.org/10.1016/0025-5408(85)90185-0)
32. Abrikosov N.Kh., Shelimova N.Kh. Poluprovodnikovie materialy na osnove soedinenii A<sup>IV</sup>B<sup>VI</sup>. *M: Nauka*, 1975, 195 s.
33. Odin I.N., Ivanov V.A., Petrovskii A.Yu., Kozlovskii V.F., Rezvanov R.R. P<sub>obshch</sub>–T–x-diagramma sostoyaniya sistemi Si–S. *Zhurn. neorg. khimii*, 2000, **45**(3), 545-547.
34. Odin I.N., Ivanov V.A. P<sub>obshch</sub>–T–x-diagramma sostoyaniya sistemy Si–Se i tenzimetricheskoe opredelenie granits oblasti gomogennosti khalkogenidov kremniya. *Zhurn. neorg. khimii*, 2000, **45**(1), 102-104.
35. Bletskan D.I. Kristallicheskie i stekloobraznie khalkogenidy Si, Ge, Sn i splavy na ikh osnove. *Uzhgorod: Zakarpattya*, 2004, 290 s.
36. Bletskan D.I. Phase equilibrium in the system A<sup>IV</sup>B<sup>VI</sup>. Part I. Systems silicon–chalcogen. *J. Ovonic Res.*, 2005, **1**(5), 47-52. <https://doi.org/10.1002/chin.200630246>
37. Bletskan D.I. Phase equilibrium in the system A<sup>IV</sup>B<sup>VI</sup>. Part II. Systems germanium–chalcogen. *J. Ovonic Res.*, 2005, **1**(5), 53-60. <https://doi.org/10.1002/chin.200630245>

38. Ipser H., Cambino M., Schuster W. The germanium–selenium phase diagram. *Monatsh. Chem.*, 1982, **113**, 389-398. <https://doi.org/10.1007/BF00799914>
39. Gokhale A.B., Abbaschian R. The Ge–Se (Germanium-Selenium) system. *Bull. Alloy Phase Diagr.*, 1990, **11**(3), 257-263. <https://doi.org/10.1007/BF03029295>
40. Vinogradova G.Z. Stekloobrazovanie i fazovye ravnovesiya v khalkogenidnykh sistemakh. Dvoinie i troinie sistemy. M.: Nauka, 1984, 176 s.
41. Karakhanova M.I., Pashinkin A.S., Novoselova A.V. O diagramme plavkosti olovo–sera. *Izv. AN SSSR. Neorgan. materialy*, 1966, **2**(6), 991-996.
42. Bletskan D.I. Phase equilibrium in the system  $A^{IV}B^{VI}$ . Part III. Systems Sn–chalcogen. 2005, *J. Ovonic Res.*, **1**(5), 61-69. <https://doi.org/10.1002/chin.200630244>
43. Karakhanova M.I., Pashinkin A.S., Novoselova A.V. O diagramme plavkosti sistemy olovo–selen. *Izv. AN SSSR. Neorgan. materialy.*, 1966, **2**(7), 1186-1189.
44. Peters, J., Krebs, B. Silicon disulphide and silicon diselenide: a reinvestigation. *Acta Cryst. B*, 1982, **38**(4), 1270-1272. <https://doi.org/10.1107/S0567740882005469>
45. Dittmar G., Schafer H. Die Kristallstruktur von L.T.-GeS<sub>2</sub>. *Acta Cryst. B*, 1976, **32**(4), 1188-1192. <https://doi.org/10.1107/S0567740876004913>
46. Dittmar G., Schafer H. Die Kristallstruktur von H.T.-GeS<sub>2</sub>. *Acta Cryst. B*, 1975, **31**(8), 2060-2064. <https://doi.org/10.1107/S0567740875006851>
47. Bletskan D.I., Stefanovich V.A., Potorii M.V., Voroshilov Yu.V., Slivka V.Yu. Polimorfizm disulfida germaniya. *Kristallografiya*, 1987, **32**(2), 385-393.
48. Dittmar G., Schafer H. Die Kristallstruktur von germanium diselenid. *Acta Cryst. B*, 1976. **32**(9), 2726-2728. <https://doi.org/10.1107/S0567740876008704>
49. Conroy L.E., Park K.C. Electrical Properties of the Group IV Disulfides TiS<sub>2</sub>, ZrS<sub>2</sub>, HfS<sub>2</sub> and SnS<sub>2</sub>. *Inorgan. Chem.*, 1968, **7**(3), 459-463. <https://doi.org/10.1021/ic50061a015>
50. Busch G., Fröhlich C., Hulliger F., Steimeier E. Struktur, elektrische und thermoelektrische Eigenschaften von SnSe<sub>2</sub>. *Helv. Phys. Acta*, 1961, **4**(4). 359-368.
51. Trifonova, E., Yanchev, I.Y., Manou, P., Kambas K., Anagnostopoulos A.N. Growth and characterization of SnSe<sub>2</sub>. *J. Mater. Sci.*, 1996, **31**(14), 3647-3649. <https://doi.org/10.1007/BF00352773>
52. Zai J., Wang K., Su Y., Qian X., Chen J. High stability and superior rate capability of three-dimensional hierarchical SnS<sub>2</sub> microspheres as anode material in lithium ion batteries. *J. Power Sources.*, 2011, **196**(7), 3650-3654. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2010.12.057>

## РОЗДІЛ 2. КВАЗІПОДВІЙНІ ОБМЕЖУЮЧІ СИСТЕМИ

Квазібінарні системи:  $Tl_2X-C^{III}_2X_3$ ,  $Tl_2X-D^{IV}X_2$  та  $C^{III}_2X_3-D^{IV}X_2$  є обмежувачими у квазіпотрійних системах  $Tl_2X-C^{III}_2X_3-D^{IV}X_2$  ( $C^{III}$  – Ga, In;  $D^{IV}$  – Si, Ge, Sn; X – S, Se). В цьому розділі представлено літературні дані та результати власних досліджень фазових рівноваг у чотирьох системах типу  $Tl_2X-C^{III}_2X_3$ , в чотирьох –  $Tl_2X-D^{IV}X_2$  та вісьми –  $C^{III}_2X_3-D^{IV}X_2$ .

### 2.1. Системи $Tl_2X-C^{III}_2X_3$ ( $C^{III}$ – Ga, In; X – S, Se)

Характер фізико-хімічної взаємодії у системі  $Tl_2S-Ga_2S_3$  вивчали у роботах [1, 2] (рис.2.1). Сполука  $TlGaS_2$  плавиться конгруентно при 1165 К. В області, збагаченій  $Tl_2S$ , за перитектичною реакцією  $L+TlGaS_2 \leftrightarrow Tl_7Ga_3S_8$  при 663 К утворюється сполука  $Tl_7Ga_3S_8$ .

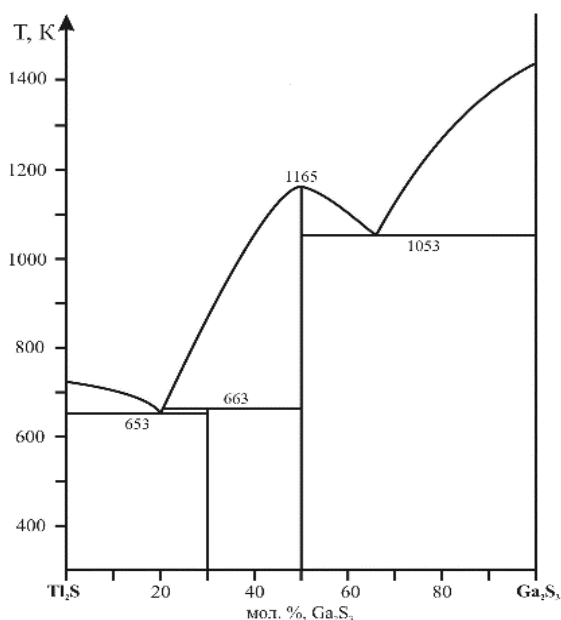


Рис. 2.1. Діаграми стану системи  $Tl_2S-Ga_2S_3$  [1]

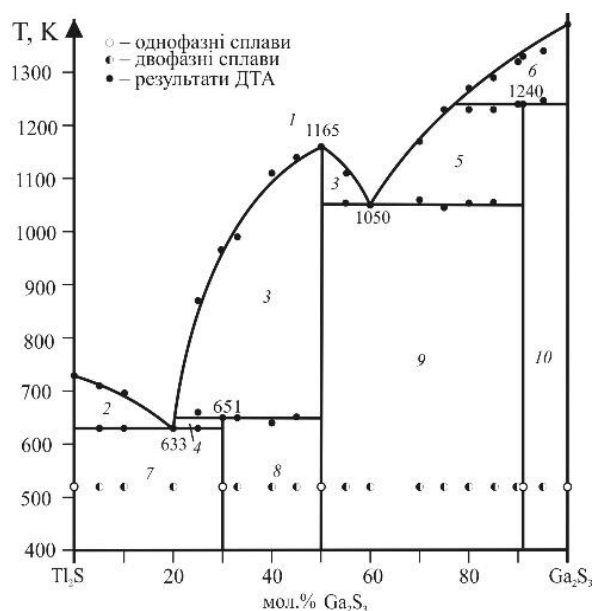


Рис. 2.2. Діаграма стану системи  $Tl_2S-Ga_2S_3$  [3]:

- 1 – L; 2 – L+ $Tl_2S$ ; 3 – L+  $TlGaS_2$ ;
- 4 – L+ $Tl_7Ga_3S_8$ ; 5 – L+ $Tl_2Ga_{20}S_{31}$ ;
- 6 – L+ $Ga_2S_3$ ; 7 –  $Tl_2S+Tl_7Ga_3S_8$ ;
- 8 –  $Tl_7Ga_3S_8+ TlGaS_2$ ; 9 –  $TlGaS_2+ Tl_2Ga_{20}S_{31}$ ;
- 10 –  $Tl_2Ga_{20}S_{31}+Ga_2S_3$

За нашими даними в системі  $\text{Tl}_2\text{S}-\text{Ga}_2\text{S}_3$  [3], яка представлена на рис. 2.2, при температурі відпалу 520 К утворюються сполуки постійного складу:  $\text{TlGaS}_2$ , яка плавиться конгруентно при 1165 К і  $\text{Tl}_7\text{Ga}_3\text{S}_8$ , що утворюється за перитектичною реакцією  $\text{L}+\text{TlGaS}_2\leftrightarrow\text{Tl}_7\text{Ga}_3\text{S}_8$  при 651 К. Також існує сполука  $\text{Tl}_2\text{Ga}_{20}\text{S}_{31}$ , яка утворюється за перитектичною реакцією  $\text{L}+\text{Ga}_2\text{S}_3\leftrightarrow\text{Tl}_2\text{Ga}_{20}\text{S}_{31}$  при 1240 К. Склад евтектичних точок 20 і 60 мол. %  $\text{Ga}_2\text{S}_3$  з температурами плавлення 633 К і 1050 К відповідно. Поліморфізм  $\text{Ga}_2\text{S}_3$  на термограмах сплавів не проявляється, через це на діаграмі процеси, пов'язані із ним, не показані. Результати РФА наведено в Додатку 1 на рис. А.1.

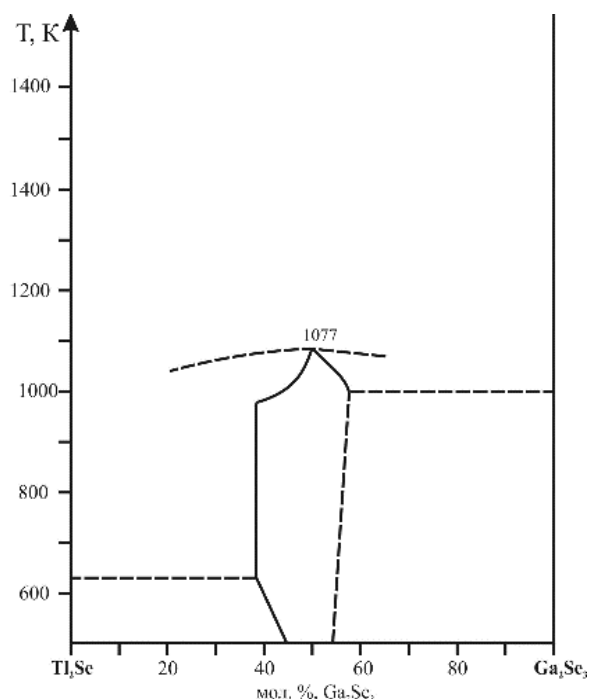


Рис. 2.3. Діаграми стану системи  $\text{Tl}_2\text{Se}-\text{Ga}_2\text{Se}_3$  [2]

За даними [2], в системі  $\text{Tl}_2\text{Se}-\text{Ga}_2\text{Se}_3$  існує сполука  $\text{TlGaSe}_2$ , яка плавиться конгруентно при 1077 К (рис. 2.3). Однак на діаграмі відсутній ліквідус. Нами [4-6] представлено діаграму стану системи  $\text{Tl}_2\text{Se}-\text{Ga}_2\text{Se}_3$  в повному концентраційному інтервалі (рис. 2.4). В системі при еквімолярному співвідношенню компонентів утворюється сполука  $\text{TlGaSe}_2$ , яка плавиться конгруентно при 1073 К. Солідус системи представлений двома евтектичними процесами  $\text{L}\leftrightarrow\alpha+\gamma$ ,  $\text{L}\leftrightarrow\beta+\gamma$  ( $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  – тверді розчини на основі  $\text{Tl}_2\text{Se}$ ,  $\text{Ga}_2\text{Se}_3$ ,  $\text{TlGaSe}_2$  відповідно) з координатами евтектичних точок: 20 мол. %  $\text{Ga}_2\text{Se}_3$  при 603 К і 60 мол. %  $\text{Ga}_2\text{Se}_3$  при 1025 К відповідно, та кривими кристалізації відповідних твердих розчинів.

За зміною періодів і об'ємів елементарних комірок зразків (рис. 2.5) та їх дифракційними картинами визначили, що тверді розчини на основі вихідних компонентів, існують в інтервалах концентрацій 0-15 мол. %  $\text{Tl}_2\text{Se}$  (ПГ  $P4/ncc$ ) та 0-5 мол. %  $\text{Ga}_2\text{Se}_3$  (ПГ  $Cc$ ) при 520 К. Сполука  $\text{TlGaSe}_2$  має область



гомогенності (ПГ C2/c) шириною ~10 мол. %. Результати РФА наведено в Додатку 1 на рис. А.2.

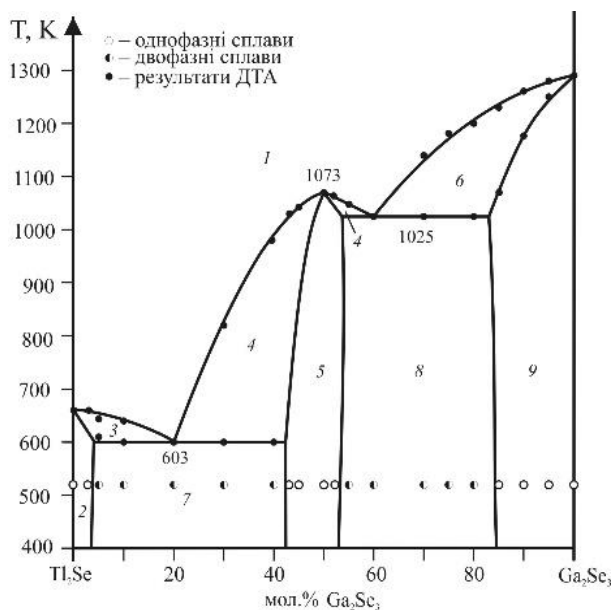


Рис. 2.4. Діаграма стану системи  $Tl_2Se-Ga_2Se_3$  [4, 6]:  
1 – L; 2 –  $\alpha$ ; 3 – L+ $\alpha$ ; 4 – L+ $\gamma$ ; 5 –  $\gamma$ ;  
6 – L+  $\beta$ ; 7 –  $\alpha$ + $\gamma$ ; 8 –  $\gamma$ + $\beta$ ; 9 –  $\beta$

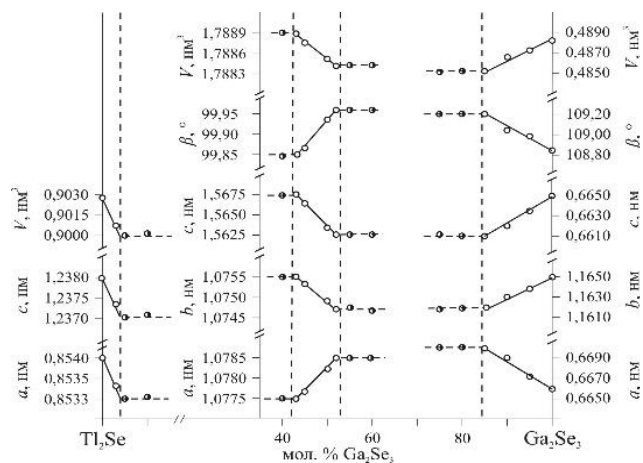


Рис. 2.5. Зміна періодів і об'ємів елементарних комірок зразків системи  $Tl_2Se-Ga_2Se_3$  [6]

Діаграма стану системи  $Tl_2S-In_2S_3$  не має однозначного трактування в літературі [7-9]. Існують протиріччя стосовно кількості тернарних сполук, характеру і температури їх плавлення. Згідно з даними [7] у системі утворюються

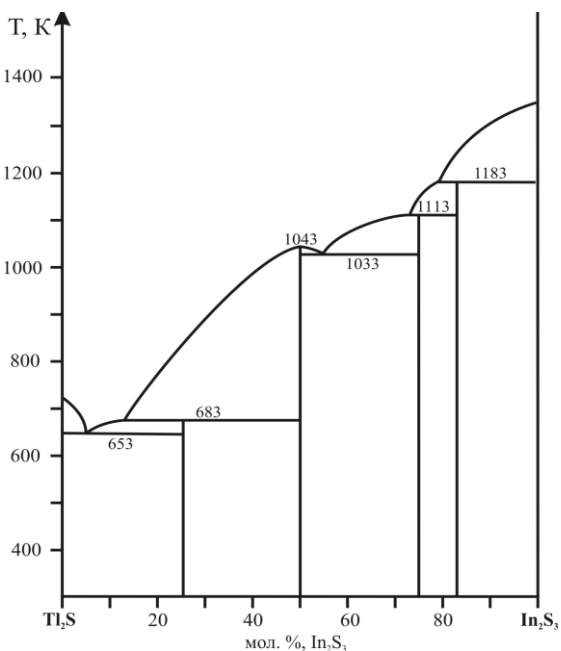


Рис. 2.6. Діаграма стану системи  $Tl_2S-In_2S_3$  (a) [9]

наступні тернарні сполуки:  $Tl_4In_2S_5$ ,  $Tl_7In_5S_{11}$ ,  $TlInS_2$ ,  $TlIn_3S_5$ ,  $TlIn_5S_8$ . Сполука еквімолярного складу плавиться конгруентно при 1048 К і зазнає поліморфного перетворення при 803 К. Інші фази плавляться інконгруентно. Автори [8] повідомляють про утворення сполуки складу  $Tl_5InS_4$ , яка плавиться інконгруентно при 678 К. Крім того існують сполуки  $TlIn_5S_8$  (інконгруентно при 1133 К) і  $TlInS_2$  (конгруентно при 1033 К, має поліморфне перетворення при

793 К). Пізніші дослідження [9] (рис. 2.6) підтверджують утворення чотирьох сполук:  $TlIn_5S_8$ ,  $TlIn_3S_5$ ,  $TlInS_2$ ,  $Tl_3InS_3$ .  $TlInS_2$  плавиться конгруентно при 1043 К. Три інші сполуки  $TlIn_5S_8$ ,  $TlIn_3S_5$ ,  $Tl_3InS_3$  мають інконгруентний характер плавлення при 1183 К, 1113 К та 683 К відповідно. Існування сполук  $Tl_4In_2S_5$  та  $Tl_5InS_4$  автори [9] вважають малоімовірними.

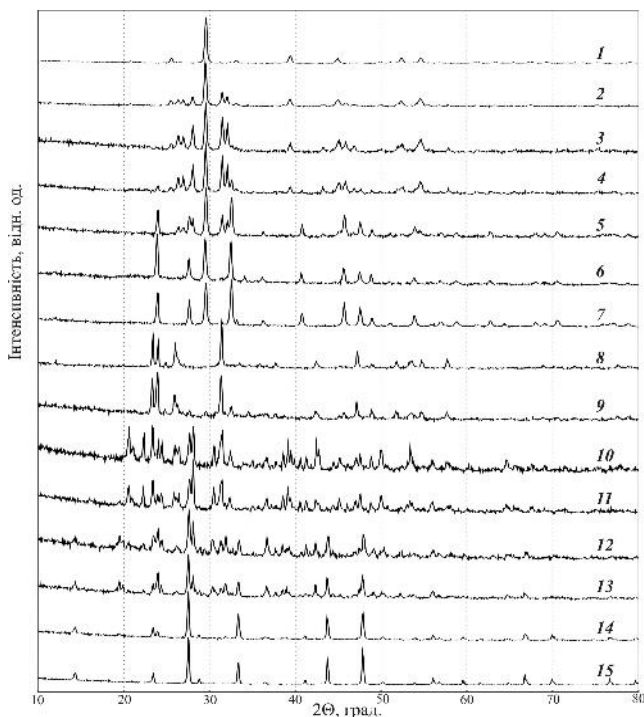


Рис. 2.7. Типові дифрактограми сплавів системи  $Tl_2S-In_2S_3$  (в мол. %  $In_2S_3$ ) [6]:  
 1 – 0; 2 – 10; 3 – 16.7; 4 – 20; 5 – 40; 6 – 45;  
 7 – 50; 8 – 50; 9 – 55; 10 – 75; 11 – 80;  
 12 – 83.3; 13 – 90; 14 – 95; 15 – 100

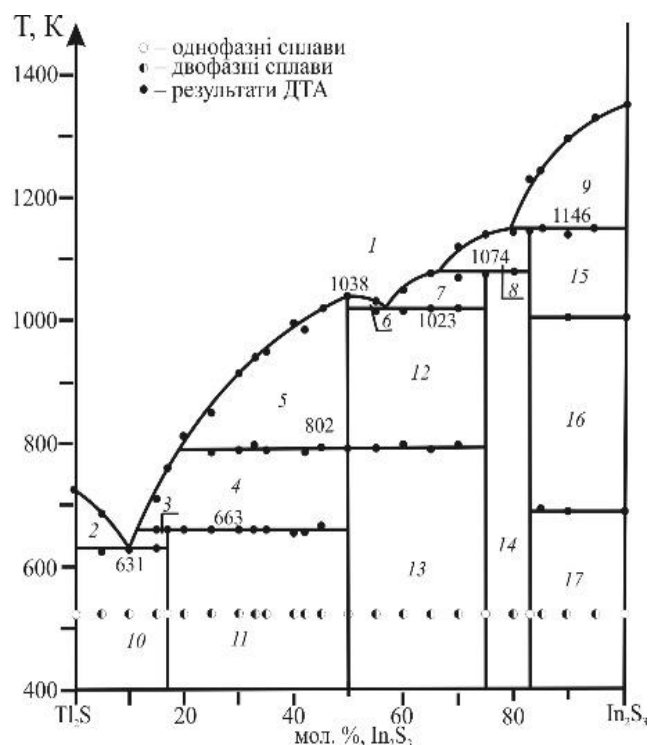


Рис. 2.8. Діаграма стану системи  $Tl_2S-In_2S_3$  [6]: 1 – L; 2 – L+ $Tl_2S$ ; 3 – L+ $Tl_5InS_4$ ;  
 4 – L+ $\alpha-TlInS_2$ ; 5, 6 – L+ $\beta-TlInS_2$ ;  
 7 – L+ $TlIn_3S_5$ ; 8 – L+ $TlIn_5S_8$ ; 9 – L+ $\gamma-In_2S_3$ ;  
 10 –  $Tl_2S+Tl_5InS_4$ ; 11 –  $Tl_5InS_4+\alpha-TlInS_2$ ;  
 12 –  $\beta-TlInS_2+TlIn_3S_5$ ;  
 13 –  $\alpha-TlInS_2+TlIn_3S_5$ ; 14 –  $TlIn_3S_5+TlIn_5S_8$ ;  
 15 –  $TlIn_5S_8+\gamma-In_2S_3$ ; 16 –  $TlIn_5S_8+\beta-In_2S_3$ ;  
 17 –  $TlIn_5S_8+\alpha-In_2S_3$

Побудована нами за результатами РФА (рис. 2.7) та ДТА зразків діаграма стану системи  $Tl_2S-In_2S_3$  зображена на рис. 2.8 [6]. Підтверджено конгруентне утворення еквімолярної сполуки при 1038 К. При вмісті  $In_2S_3$  16,7 мол. % в системі утворюється сполука  $Tl_5InS_4$ , яка має інконгруентний характер плавлення при 663 К, що узгоджується з даними роботи [8]. Крім того підтверджено утворення сполук  $TlIn_3S_5$  та  $TlIn_5S_8$  за перитектичними реакціями  $L+TlIn_5S_8 \rightleftharpoons TlIn_3S_5$ ,  $L+\gamma-In_2S_3 \rightleftharpoons TlIn_5S_8$  при 1074 і 1146 К відповідно. Існування

сполук  $Tl_4In_2S_5$ ,  $Tl_7In_5S_{11}$  і  $Tl_3InS_3$ , які представлені в роботах [7], [9] не підтверджуються. В системі наявні дві нонваріантні евтектичні точки з координатами 10 мол. %  $In_2S_3$ , 631 К та 57 мол. %  $In_2S_3$ , 1023 К. В системі  $Tl_2Se-In_2Se_3$  (рис. 2.9) при співвідношенні компонентів 1:1 (50 мол. %  $In_2Se_3$ ) формується сполука  $TlInSe_2$ , яка плавиться конгруентно при 1023 К.

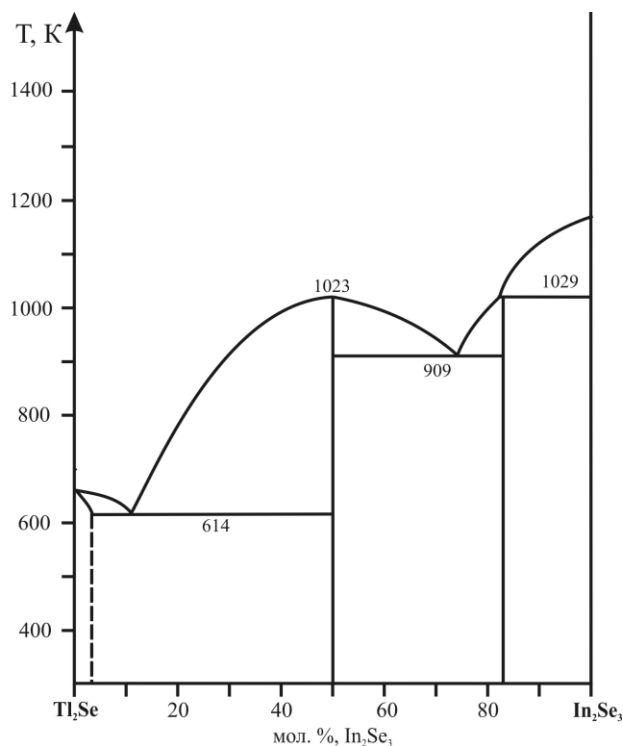


Рис. 2.9. Діаграма стану системи  $Tl_2Se-In_2Se_3$  [10]

При співвідношенні компонентів 1:5 (83,3 мол. %  $In_2Se_3$ ) утворюється сполука  $TlIn_5Se_8$  з інконгруентним характером плавлення при 1029 К [10]. Особливістю систем  $Tl_2X-C^{III}X_3$  є утворення сполук  $TlC^{III}X_2$ , які мають шарувату або ланцюгову структуру. В останні роки зростає інтерес до їх вивчення через співіснування сегнетоелектричних та напівпровідникових властивостей, а також наявності структурних фазових перетворень в деяких із них [11-13].

Зокрема, було встановлено, що при охолодженні деякі нелеговані кристали  $TlGaSe_2$  та  $TlInS_2$  виявляють послідовність структурних фазових переходів, що супроводжуються особливостями температурних залежностей різних властивостей – діелектричних, пружних, акустичних, теплових, оптичних та інших.

Сполуки  $TlC^{III}X_2$  кристалізуються в основному в тетрагональній або моноклінній сингоніях:  $TlGaS_2$  [14],  $TlGaSe_2$  [15] та  $TlInSe_2$  [16] – в ПГ  $I4/mcm$ , а  $TlGaS_2$  [17] і  $TlGaSe_2$  [18] – в ПГ  $C2/c$ . Для  $TlGaS_2$  виявлена ще триклінна модифікація (ПГ  $P2_1/m$ ) [19]. Сполука  $TlInS_2$  в залежності від умов має п'ять структурних модифікацій – моноклінну (ПГ  $C2/c$ ) [20], ромбічну (ПГ  $P222_1$ ) [16, 21], тетрагональну (ПГ  $I4/mcm$ ) [14], гексагональну (ПГ  $P6_3/mmc$ ) [22, 23],

триклінну (ПГ  $P2_1/m$ ) [24].  $TlInS_2$  кристалізується в шаруватій чи ланцюгово-шаруватій структурі. Для моноклінної, триклінної і гексагональної модифікації  $TlInS_2$  характерна політипія. Політипи відрізняються значенням параметра ґратки  $c$ . Встановлено, що політипи моноклінної  $TlInS_2$  схильні до перетворення в триклінну систему. Параметри решітки  $c$  в цих політипах змінюються від  $\sim 1,5$  до 12,0 нм, в той час як параметри  $a$  і  $b$  змінюються лише трохи зі збільшенням  $c$ . Чисті політипи моноклінної  $TlInS_2$  є нестійкі і з часом перетворюються в суміш [25]. Відомо про існування двох політипів гексагональної модифікації  $TlInS_2$ , для яких значення параметра ґратки  $c$  становлять 1,485 та 2,223 нм [23].

Ширина забороненої зони згідно [26] для  $TlGaS_2$  рівна 2.46, для  $TlGaSe_2$  – 2.03, для  $TlInS_2$  – 2,2 і для  $TlInSe_2$  – 1.2 еВ.

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

Всі варіанти взаємодій в системах  $Tl_2X-D^{IV}X_2$  ( $D^{IV} - Ge, Sn; X - S, Se$ ) досліджені.

Фазові рівноваги в системі  $Tl_2S-GeS_2$  описані в роботах [27, 28]. В системі знайдено сполуки  $Tl_4GeS_4$ ,  $Tl_2GeS_3$  і  $Tl_2Ge_2S_5$  з конгруентним характером плавлення при 677 К, 763 К і 868 К відповідно (рис. 2.10 а). Ці сполуки утворюють між собою, а також з компонентами системи евтектики при 648 К (25 мол. %  $GeS_2$ ), 644 К (43 мол. %  $GeS_2$ ), 748 К (55 мол. %  $GeS_2$ ) та 848 К (73 мол. %  $GeS_2$ ).

Фазова діаграма системи  $Tl_2Se-GeSe_2$  досліджувалася неодноразово. Результати цих робіт є неоднозначні щодо кількості і характеру плавлення сполук. Так у роботі [29] вказується на утворення трьох сполук при співвідношенні компонентів 2:1, 1:1, 1:2. Сполука  $Tl_4GeSe_4$  плавиться конгруентно при 655 К, а сполуки  $Tl_2GeSe_3$  і  $Tl_2Ge_2Se_5$  утворюються за перитектичними реакціями при 714 К і 775 К відповідно. В пізніших дослідженнях [30] автори підтверджують кількість і склад сполук, але подають

інший характер їх плавлення (конгруентно при 650 К, 710 К і 770 К). Згідно досліджень [31] в системі  $\text{Tl}_2\text{Se}-\text{GeSe}_2$  (рис. 2.10 б) утворюються сполуки  $\text{Tl}_4\text{GeSe}_4$  і  $\text{Tl}_2\text{GeSe}_3$  (конгруентно при 661 К і 706 К відповідно) та  $\text{Tl}_2\text{Ge}_2\text{Se}_5$  (інконгруентно при 778 К).

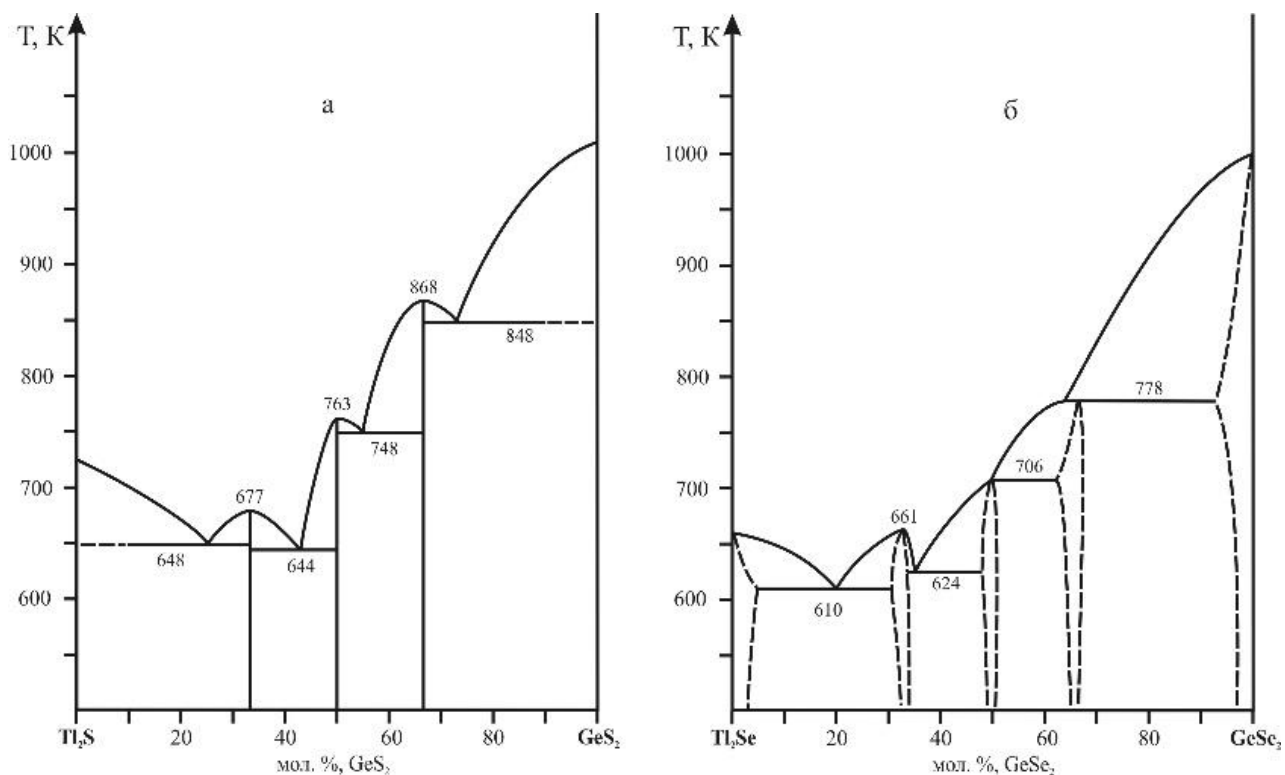


Рис. 2.10. Діаграми стану систем:  $\text{Tl}_2\text{S}-\text{GeS}_2$  (а) [28],  $\text{Tl}_2\text{Se}-\text{GeSe}_2$  (б) [31]

Діаграма стану системи  $\text{Tl}_2\text{S}-\text{SnS}_2$  характеризується утворенням трьох тернарних фаз, що плаваються: конгруентно –  $\text{Tl}_4\text{SnS}_4$  та  $\text{Tl}_2\text{SnS}_3$  при 738 та 698 К відповідно і  $\text{Tl}_2\text{Sn}_2\text{S}_5$  – інконгруентно при 733 К [32]; встановлено області гомогенності сполук  $\text{Tl}_4\text{SnS}_4$  та  $\text{Tl}_2\text{SnS}_3$  і показано, що область гомогенності сполуки  $\text{Tl}_4\text{SnS}_4$  при 423 К не перевищує 1,4 мол. % ( $32,3 \div 33,7$  мол. %  $\text{SnS}_2$ ),  $\text{Tl}_2\text{SnS}_3$  – 0,5 мол. % ( $49,7 \div 50,2$  мол. %  $\text{SnS}_2$ ). В іншому дослідженні повідомляється про утворення в цій системі також трьох тернарних сполук:  $\text{Tl}_4\text{SnS}_4$  та  $\text{Tl}_2\text{SnS}_3$  (конгруентно при 723 К та 693 К відповідно) і  $\text{Tl}_4\text{Sn}_5\text{S}_{12}$  (інконгруентно при 730 К) [33] (рис. 2.11 а). В роботі [34] на перетині наводиться існування лише двох сполук:  $\text{Tl}_4\text{SnS}_4$  та  $\text{Tl}_2\text{SnS}_3$ .

У системі  $\text{Tl}_2\text{Se}-\text{SnSe}_2$  утворюються три сполуки:  $\text{Tl}_4\text{SnSe}_4$ ,  $\text{Tl}_2\text{SnSe}_3$ , що плаваються конгруентно при 718 і 735 К відповідно,  $\text{Tl}_2\text{Sn}_2\text{Se}_5$  існує у вузькому

температурному інтервалі (утворюється при 732 К за перитектичною реакцією:  $L + \text{SnSe}_2 \rightleftharpoons \text{Tl}_2\text{Sn}_2\text{Se}_5$  і розкладається нижче 655 К:  $\text{Tl}_2\text{Sn}_2\text{Se}_5 \rightleftharpoons \text{SnSe}_2 + \text{Tl}_2\text{SnSe}_3$ ) [35] (рис. 2.11 б). В роботі [36] підтверджується існування цих трьох сполук, але з іншими температурами плавлення. Інші дослідження цієї системи [37] вказують на існування п'яти сполук:  $\text{Tl}_4\text{SnSe}_4$  плавиться конгруентно при 699 К;  $\text{Tl}_2\text{SnSe}_3$  плавиться інконгруентно при 714 К;  $\text{Tl}_2\text{Sn}_2\text{Se}_5$  існує в інтервалі температур 636-745 К, а також  $\text{Tl}_{30}\text{SnSe}_{17}$  та  $\text{Tl}_4\text{Sn}_3\text{Se}_8$  з конгруентним характером плавлення при 663 та 749 К відповідно. Остання сполука володіє поліморфним перетворенням при 629 К.

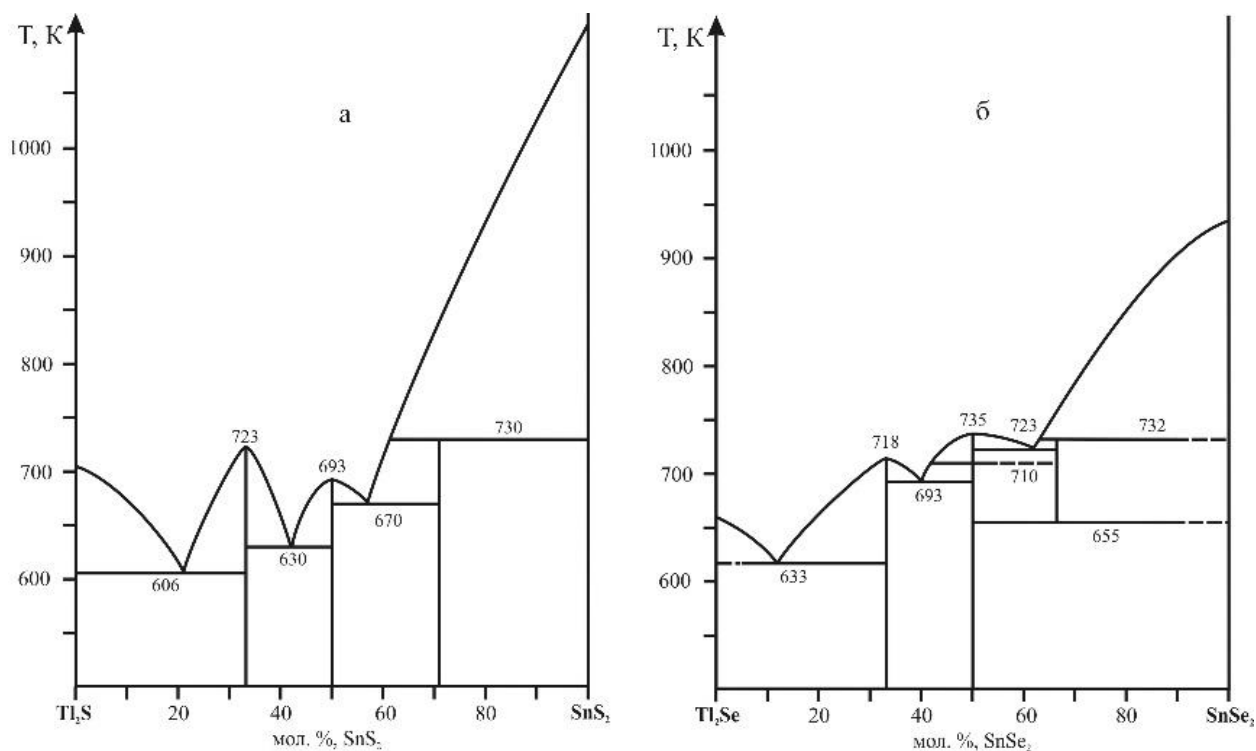


Рис. 2.11. Діаграми стану систем:  $\text{Tl}_2\text{S}-\text{SnS}_2$  (а) [33],  $\text{Tl}_2\text{Se}-\text{SnSe}_2$  (б) [36]

Всі досліджені тернарні халькогеніди є низькосиметричними. Домінантною структурою для більшості сполук  $\text{Tl}_2\text{D}^{\text{IV}}\text{X}_3$  є триклінна (для  $\text{Tl}_2\text{GeS}_3$  [38] та  $\text{Tl}_2\text{GeSe}_3$  [39] характерна ПГ  $P-1$ ), лише  $\text{Tl}_2\text{SnS}_3$  кристалізуються в моноклінній (ПГ  $C2/m$  [40]), а  $\text{Tl}_2\text{SnSe}_3$  – у ромбічній (ПГ  $Pnat$  [41]) сингоніях. Значна кількість сполук цих систем має моноклінну структуру: усі сполуки  $\text{Tl}_4\text{D}^{\text{IV}}\text{X}_4$  ( $\text{Tl}_4\text{GeS}_4$  кристалізується в ПГ  $Cc$  [42],  $\text{Tl}_4\text{GeSe}_4$  – в ПГ  $C2/c$  [43],

$\text{Tl}_4\text{SnS}(\text{Se})_4$  – в ПГ  $P2_1/c$  [44, 45]); також три представники  $\text{Tl}_2\text{D}^{\text{IV}}\text{X}_5$  ( $\text{Tl}_2\text{Ge}_2\text{S}(\text{Se})_5$  [46, 47],  $\text{Tl}_2\text{Sn}_2\text{S}_5$  [48] – в ПГ  $C2/c$ ). Для  $\text{Tl}_2\text{Sn}_2\text{Se}_5$  кристалічна структура не визначена.

Ацентричність структури сполук  $\text{Tl}_2\text{D}^{\text{IV}}\text{X}_3$  обумовлює можливість застосування їх в пристроях нелінійної оптики.

### 2.3. Системи $\text{C}^{\text{III}}\text{X}_3\text{--D}^{\text{IV}}\text{X}_2$ ( $\text{C}^{\text{III}}$ – Ga, In; $\text{D}^{\text{IV}}$ – Ge, Sn; X – S, Se)

Діаграми стану систем  $\text{C}^{\text{III}}\text{X}_3\text{--D}^{\text{IV}}\text{X}_2$  евтектичного типу і характеризуються відсутністю проміжних тернарних сполук.

Координати евтектичної точки в системі  $\text{Ga}_2\text{S}_3\text{--GeS}_2$  – 86 мол. %  $\text{GeS}_2$  та 1013 К [49] чи 1017 К [50] (рис. 2.12 а). При 1203 К відбувається нонваріантний метатектичний процес  $\beta' \rightleftharpoons \text{L} + \beta$ . Максимальна протяжність  $\beta'$ -твердих розчинів на основі ВТ модифікації сполуки  $\text{Ga}_2\text{S}_3$  досягає до 33 мол. %  $\text{GeS}_2$ , а область  $\beta$ -твердих розчинів на основі НТ модифікації не перевищує 4 мол. %  $\text{GeS}_2$  при температурі відпалу 720 К.

У системі  $\text{Ga}_2\text{Se}_3\text{--GeSe}_2$  (рис. 2.12 б) координати евтектичної точки складають 86 мол. %  $\text{GeSe}_2$  та 933 К [51]. На основі  $\text{Ga}_2\text{Se}_3$  утворюється твердий розчин протяжністю 23 мол. %  $\text{GeSe}_2$  при евтектичній температурі. З пониженням температури розчинність істотно зменшується і при 720 К становить 3 мол. %  $\text{GeSe}_2$ .

Інформація про дослідження в системі  $\text{In}_2\text{S}_3\text{--GeS}_2$  обмежена. Діаграма стану  $\text{In}_2\text{S}_3\text{--GeS}_2$  вивчалася в роботі [52] (рис. 2.13 а). Проміжні потрійні фази у системі відсутні. Хоча у [53] повідомляється про існування сполуки  $\text{In}_{16}\text{Sn}_4\text{S}_{32}$ , яка має структуру шпінелі (ПГ  $Fd\text{--}3m$ ,  $a=1,07551$  нм). Формування цієї фази можна розглядати як стабілізацію  $\beta\text{-In}_2\text{S}_3$  [54]. Евтектична взаємодія згідно [52] між компонентами системи протікає при 1023 К (склад евтектичної точки 90 мол. %  $\text{GeS}_2$ ). Інші нонваріантні горизонталі пов'язані із фазовими

переходами  $\text{In}_2\text{S}_3$ . Високотемпературний фазовий перехід за температурою близький до евтектичного нонваріантного процесу.

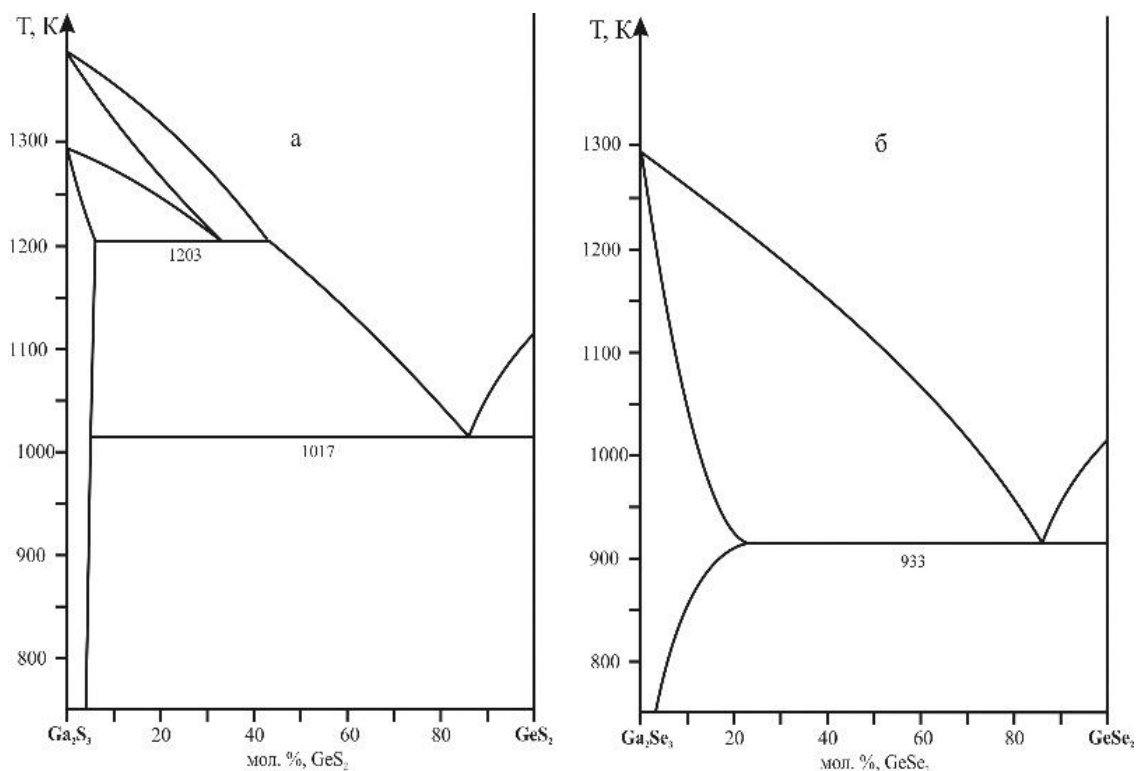


Рис. 2.12. Діаграми стану систем:  $\text{Ga}_2\text{S}_3$ - $\text{GeS}_2$  (а) [50],  $\text{Ga}_2\text{Se}_3$ - $\text{GeSe}_2$  (б) [51]

У системі  $\text{In}_2\text{Se}_3$ - $\text{GeSe}_2$  кристалізуються тверді розчини на основі чотирьох поліморфних модифікацій  $\text{In}_2\text{Se}_3$ , які ускладнюють фазову діаграму додатковими нонваріантними горизонталями. Максимальна протяжність твердого розчину – 20 мол. %  $\text{GeSe}_2$  [55] (рис. 2.13 б). Евтектика плавиться при температурі 883 К і складі 77 мол. %  $\text{GeSe}_2$ .

На основі результатів диференційно-термічного і рентгено-фазового аналізу нами побудована діаграма стану квазіподвійної системи  $\text{Ga}_2\text{S}_3$ - $\text{SnS}_2$ , яка приведена на рис. 2.14. Діаграма стану евтектичного типу [6, 56]. Її ліквідус складається з трьох ділянок, які відповідають кристалізації  $\alpha$ - і  $\beta$ -твердих розчинів на основі поліморфних модифікацій  $\text{Ga}_2\text{S}_3$  та кристалізації  $\text{SnS}_2$ . Максимальну протяжність має твердий розчин на основі  $\beta$ - $\text{Ga}_2\text{S}_3$  (до 20 мол. %). Евтектика плавиться при 981 К і складі 73 мол. %  $\text{SnS}_2$ .



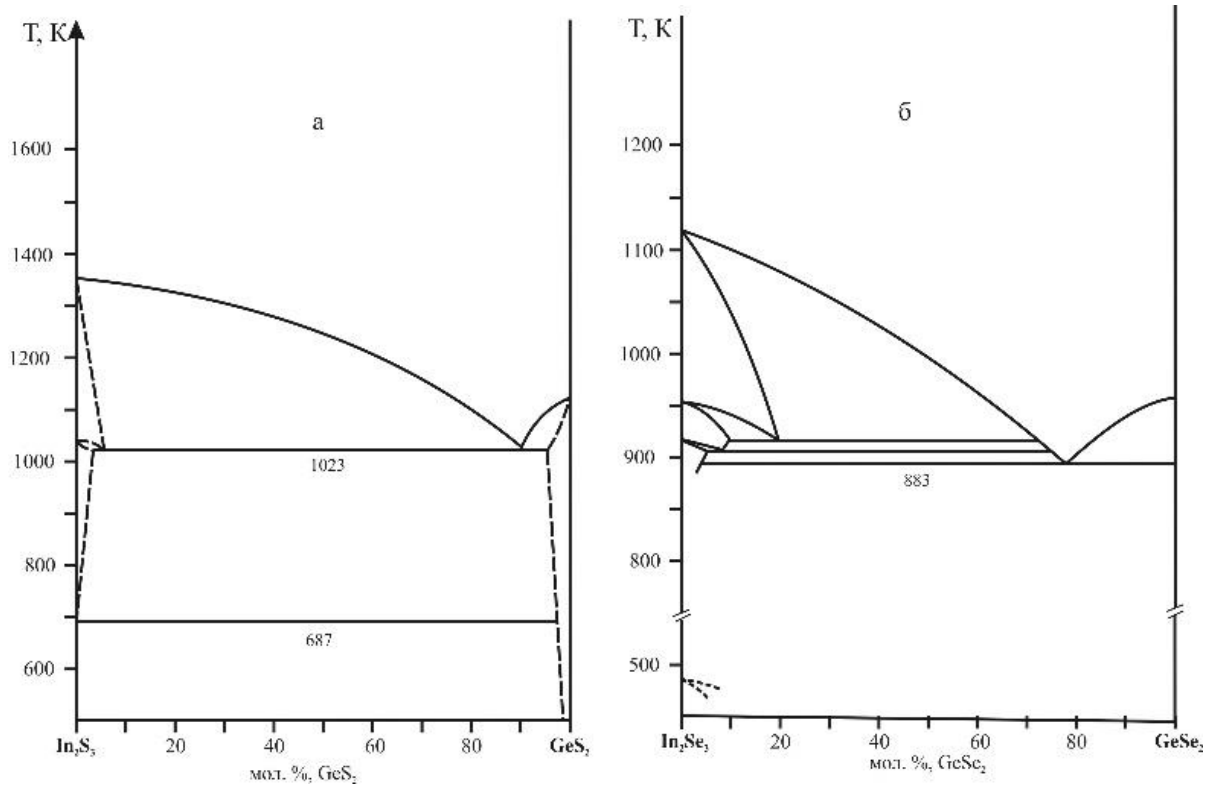


Рис. 2.13. Діаграми стану систем: In<sub>2</sub>S<sub>3</sub>-GeS<sub>2</sub> (а) [52], In<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>-GeSe<sub>2</sub> (б) [55]

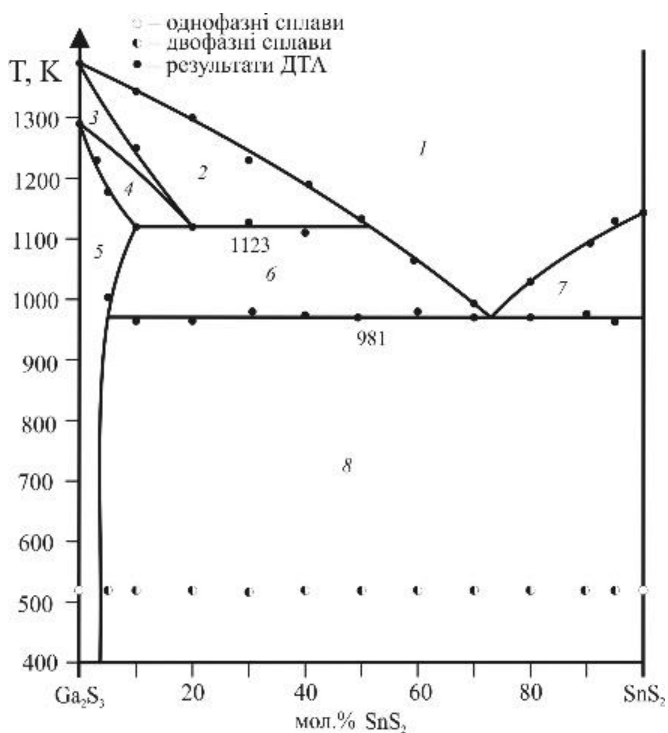


Рис. 2.14. Діаграма стану системи Ga<sub>2</sub>S<sub>3</sub>-SnS<sub>2</sub> [6]: 1 - L; 2 - L+β-Ga<sub>2</sub>S<sub>3</sub>; 3 - β-Ga<sub>2</sub>S<sub>3</sub>; 4 - β-Ga<sub>2</sub>S<sub>3</sub>+α-Ga<sub>2</sub>S<sub>3</sub>; 5 - α-Ga<sub>2</sub>S<sub>3</sub>; 6 - L+α-Ga<sub>2</sub>S<sub>3</sub>; 7 - L+SnS<sub>2</sub>; 8 - α-Ga<sub>2</sub>S<sub>3</sub>+SnS<sub>2</sub>

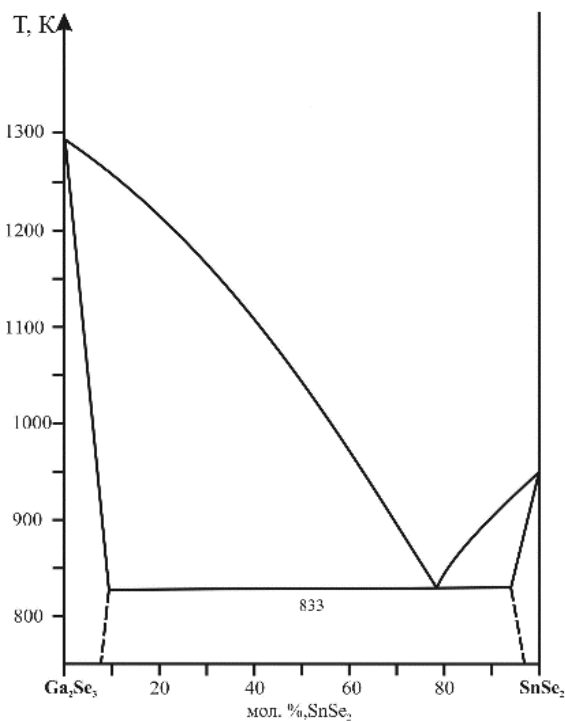


Рис. 2.15. Діаграми стану системи: Ga<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>-SnSe<sub>2</sub> [57]

Система  $\text{Ga}_2\text{Se}_3\text{--SnSe}_2$  досліджувалась в [57, 58]. Координати евтектичної точки 77 мол. %  $\text{SnSe}_2$  та 833 К. На основі  $\text{Ga}_2\text{Se}_3$  розчинність складає 10 мол. %  $\text{SnSe}_2$ , а на основі  $\text{SnSe}_2$  – 5 мол. %  $\text{Ga}_2\text{Se}_3$  (рис. 2.15).

Вперше нами побудована діаграма фазових рівноваг у системі  $\text{In}_2\text{S}_3\text{--SnS}_2$  (рис. 2.16) [6, 56]. Вона є евтектичного типу з додатковими нонваріантними горизонталями при 1134 та 697 К, пов'язаними з фазовими переходами  $\text{In}_2\text{S}_3$ . Координати евтектичної точки: 77 мол. %  $\text{SnS}_2$  та 1038 К. Твердий розчин на основі низькотемпературної модифікації  $\text{In}_2\text{S}_3$  існує до 10 мол. %  $\text{SnS}_2$  при 520 К. Зміна параметрів елементарної комірки даного інтервалу є лінійною (рис. 2.17), зі збільшенням вмісту  $\text{SnS}_2$  спостерігається збільшення періоду  $a$  та об'єму комірки кубічної структури відповідно.

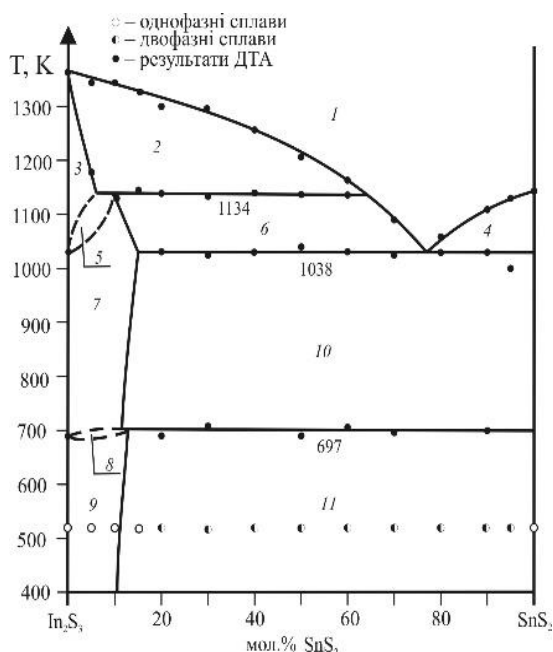


Рис. 2.16. Діаграма стану системи  $\text{In}_2\text{S}_3\text{--SnS}_2$  [6]:  
 1 – L; 2 – L+ $\gamma\text{-In}_2\text{S}_3$ ; 3 –  $\gamma\text{-In}_2\text{S}_3$ ; 4 – L+  $\text{SnS}_2$ ;  
 5 –  $\gamma\text{-In}_2\text{S}_3$ +  $\beta\text{-In}_2\text{S}_3$ ; 6 – L+ $\beta\text{-In}_2\text{S}_3$ ; 7 –  $\beta\text{-In}_2\text{S}_3$ ;  
 8 –  $\alpha\text{-In}_2\text{S}_3$ +  $\beta\text{-In}_2\text{S}_3$ ; 9 –  $\alpha\text{-In}_2\text{S}_3$ ; 10 –  $\beta\text{-In}_2\text{S}_3$ +  $\text{SnS}_2$ ;  
 11 –  $\text{SnS}_2$ + $\gamma\text{-In}_2\text{S}_3$

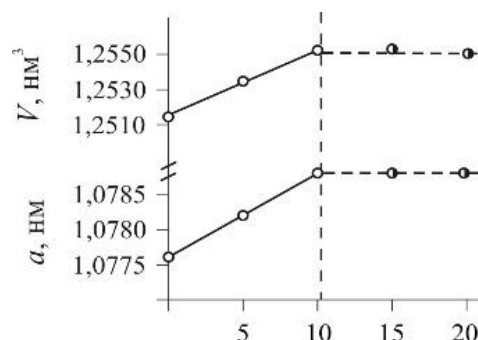


Рис. 2.17. Зміна параметрів елементарних комірок зразків системи  $\text{In}_2\text{S}_3\text{--SnS}_2$  при 520 К

Діаграма стану системи  $\text{In}_2\text{Se}_3\text{--SnSe}_2$  подібна до аналогічної сульфідної [59] евтектичного типу та має широкі області твердих розчинів на основі вихідних сполук (рис. 2.18). Координати евтектичної точки: 863 К та 67 мол. %  $\text{SnSe}_2$ .

Станум (IV) селенід розчиняється в усіх модифікаціях  $\text{In}_2\text{Se}_3$ . Твердий розчин на основі високотемпературної  $\delta$ -модифікації  $\text{In}_2\text{Se}_3$  отриманий з концентрацією  $\text{SnSe}_2$  до 16 мол. %. Максимальна розчинність  $\text{SnSe}_2$  в  $\alpha$ -модифікації  $\text{In}_2\text{Se}_3$  досягає 23 мол. % і зменшується при пониженні температури. Твердий розчин на основі  $\text{SnSe}_2$  сягає 24 мол. %  $\text{In}_2\text{Se}_3$  і межі розчинності мало змінюються при зміні температури.

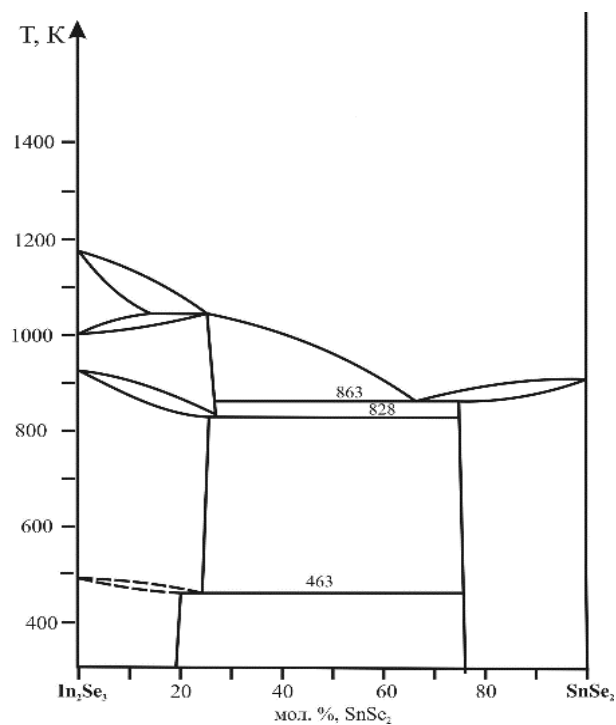


Рис. 2.18. Діаграми стану системи  $\text{In}_2\text{Se}_3$ – $\text{SnSe}_2$  [58]

### Список літератури:

1. Guittard M., Palazzi M., Ecrepont C. Description de la ligne quasi-binaire  $\text{Ga}_2\text{S}_3$ – $\text{Tl}_2\text{S}$ , dans le ternaire  $\text{Tl}$ – $\text{Ga}$ – $\text{S}$ . *Mater. Res. Bull.*, 1991, **26**, 137-143. [https://doi.org/10.1016/0025-5408\(91\)90003-5](https://doi.org/10.1016/0025-5408(91)90003-5)
2. Bercha D.M., Voroshilov Yu.V., Slivka V.Yu., Turyanitsa I.D. Slozhnie khalkogenidi i khalkogalogenidi (polucheniya i svoistva). *Lvov: Vysshaya shkola*, 1983, 184 s.
3. Цісар О. В., Піскач Л.В., Федорчук А.О., Парасюк О.В., Котур Б.Я. Діаграма стану системи  $\text{Tl}_2\text{S}$ – $\text{Ga}_2\text{S}_3$  та кристалічна структура сполуки  $\text{Tl}_2\text{Ga}_{20}\text{S}_{31}$ . *Праці НТШ. Хім. Науки*, 2017, **48**, 75-82.
4. Цісар О.В., Олексеюк І.Д., Піскач Л.В. Фазові рівноваги в системі  $\text{Tl}_2\text{Se}$ – $\text{Ga}_2\text{Se}_3$ . *Матеріали I Міжнародної конференції “Актуальні проблеми фундаментальних наук” (30 травня-3 червня 2015 р.)* – Луцьк: Вежа-Друк, 2015. – С. 291-293
5. Олексеюк І.Д., Цісар О.В., Піскач Л.В., Парасюк О.В. Система  $\text{Tl}_2\text{Se}$ – $\text{Ga}_2\text{Se}_3$ . *Наук. вісн. Східноєвроп. нац. ун-ту ім. Лесі Українки*, 2014, **20**, 26-28.
6. Цісар О.В. Системи  $\text{Tl}_2\text{X}$ – $\text{C}^{\text{III}}_2\text{X}_3$ – $\text{D}^{\text{IV}}\text{X}_2$  ( $\text{C}^{\text{III}}$  – Ga, In;  $\text{D}^{\text{IV}}$  – Ge, Sn; X – S, Se): фазові рівноваги, склоутворення та властивості проміжних фаз: дис... канд. хім. наук: 02.00.01 / УжНУ. Ужгород, 2018. 144 с.

7. Babanly M.B., Kuliev A.A. Issledovanie sistemy  $Tl_2S-In_2S_3$ . *Zh. neorg. himii.* 1977, **22**(2), 471-475.
8. Kompanichenko N.M., Chau I.S., Demchenko L.E., Sukhenko V.D., Sheka I.A. Phase diagram of the  $In_2S_3-Tl_2S$  system. *Zh. neorg. khim.*, 1975, **20**(3), 754-757.
9. Deiseroth H.J., Walther R. Ternare Thallium-Indium-Sulfide: Eine Zusammenfassung. *Z. anorg. allg. Chem.*, 1996, **622**(4), 611-616. <https://doi.org/10.1002/zaac.19966220406>
10. Mucha I. Phase diagram for the quasi-binary thallium(I) selenide–indium(III) selenide system. *Thermochim. acta.* 2012, **550**, 1-4. <https://doi.org/10.1016/j.tca.2012.09.028>
11. Mikailov F.A., Başaran E., Mammadov T.G., Seyidov M.Yu., Şentürk E. Dielectric susceptibility behaviour in the incommensurate phase of  $TlInS_2$ . *Phys. B: Condens. Matter.*, 2003, **334**(1-2), 13-20. [https://doi.org/10.1016/S0921-4526\(02\)02682-0](https://doi.org/10.1016/S0921-4526(02)02682-0)
12. Mikailov F.A., Başaran E., Şentürk E., Tümbek L., Mammadov T.G., Aliev V.P. Phase transitions and metastable states in  $TlGaSe_2$ . *Phase Transit.*, 2003. **76**(12), 1057-1064. <https://doi.org/10.1080/01411590310001603690>
13. Panich A.M. Electronic properties and phase transitions in low-dimensional semiconductors. *J. Phys.: Condens. Matter.*, 2008, **20**, 293202/1-42. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/20/29/293202>
14. Hahn H., Wellman B. Über ternare chalkogenide des Talliums mit gallium und indium. *Die Naturwissenschaften*, 1967, **54**(2), 42.
15. Range K.-J., Mahlberg G., Obenland S. Hochdruckphasen von  $TlAlSe_2$  und  $TlGaSe_2$  mit  $TlSe$ -Struktur. *Z. Naturforsch.*, 1977, **32 b**, 1354-1355. <https://doi.org/10.1515/znb-1977-1129>
16. Müller D., Eulenberger G., Hahn H. Über ternäre Thalliumchalkogenide mit Thalliumselenidstruktur. *Z. anorg. allg. Chem.*, 1973, **398**(2), 207-220. <https://doi.org/10.1002/zaac.19733980215>
17. Delgado G.E., Mora A.J., Perez F.V., Gonzalez J. Crystal structure of the ternary semiconductor compound thallium gallium sulfide,  $TlGaS_2$ . *Phys. B: Condens. Matter*, 2007, **391**(2), 385-388. <https://doi.org/10.1016/j.physb.2006.10.030>
18. Delgado G.E., Mora A.J., Perez F.V., Gonzalez J. Growth and crystal structure of the layered compound  $TlGaSe_2$ . *Cryst. Res. Technol.*, 2007, **42**(7), 663-666. <https://doi.org/10.1002/crat.200610885>
19. Isaacs T.J., Hopkins R.H. Crystal growth, symmetry and physical properties of thallium gallium disulphide,  $TlGaS_2$ . *J. Cryst. Growth.*, 1975, **29**(1), 121-122. [https://doi.org/10.1016/0022-0248\(75\)90058-5](https://doi.org/10.1016/0022-0248(75)90058-5)
20. Henkel W., Hochheimer H.D., Carlone C., Werner A, Ves S., v. Schnering H. G.. High-pressure Raman study of the ternary chalcogenides  $TlGaS_2$ ,  $TlGaSe_2$ ,  $TlInS_2$

- and  $\text{TlInSe}_2$ . *Phys. Rev. B.*, 1982. **26**(6), 3211-3221. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.26.3211>
21. Nadjafov A.I., Alekperov O.Z., Guseinov G.G. Preparation and properties of orthorhombic  $\text{TlInS}_2$ . *Inorg. Mater.*, 2005, **41**(2), 98-101. <https://doi.org/10.1007/s10789-005-0026-z>
22. K.-J. Range, G. Engert, W. Muller, A. Weiss. Hochdrucksynthese und Kristallstrukturen von  $\text{TlInS}_2$ -II und  $\text{TlInS}_2$ -III, *Z. Naturforsch.*, 1974, **29 b**, 181-185. <https://doi.org/10.1515/znb-1974-3-410>
23. Aliev S.N., Nadzhafov A.I., Alekperov O.Z. Poluchenie i issledovanie geksgonalnoi modifikatsii  $\text{TlInS}_2$ . *Izv. AN SSSR. Neorg. mater.*, 1991, **27**, 621-622.
24. Isaacs T.J. Determination of the crystal symmetry of the polymorphs of thallium indium disulphide,  $\text{TlInS}_2$ . *Z. Kristallogr. Krist.*, 1975, **141**(1-2), 104-108. <https://doi.org/10.1524/zkri.1975.141.16.104>
25. Alekperov O.Z., Nadzhafov A.I. Polytypes of monoclinic  $\text{TlInS}_2$ . *Inorg. Mater.*, 2009, **45**(1), 7-12. <https://doi.org/10.1134/S0020168509010026>
26. Madelung O. I-III-VI<sub>2</sub> compounds. Semiconductors: Data Handbook. Berlin, Heidelberg: Springer Book Archive, 2004, 289-328. [https://doi.org/10.1007/978-3-642-18865-7\\_7](https://doi.org/10.1007/978-3-642-18865-7_7)
27. Kulieva N.A., Babanli M.B. Fazovie ravnovesiya v sisteme  $\text{Tl}_2\text{S}$ – $\text{GeS}$  i teploti plavlenniya soedinenii  $\text{Tl}_2\text{GeS}_2$  i  $\text{Tl}_2\text{GeS}_3$ . *Zh. neorg. himii*, 1981, **17**(3), 421.
28. Starosta V.I., Lazarev V.B., Peresh Ye.Yu., Mudrii V.V. Fazovie ravnovesiya i svojstva soedinenij sistemy  $\text{Tl}_2\text{S}$ – $\text{GeS}_2$ . *Zh. neorg. himii*, 1984, **29**(12), 3131-3136.
29. Turkina E.Yu., Kozhina I.I., Orlova G.M., Obrazcov A.A. Vzaimodejstvie komponentov v trojnoy sisteme  $\text{Tl}$ – $\text{Ge}$ – $\text{Se}$  po razrezam  $\text{Tl}_2\text{Se}$ – $\text{GeSe}_2$  i  $\text{TlSe}$ – $\text{Ge}$ . *Zh. neorg. himii*, 1978, **23**(2), 497-501.
30. Babanly M.B., Kulieva N.A. Sistemy  $\text{Tl}_2\text{Se}$ – $\text{GeSe}_2$  i  $\text{TlSe}$ – $\text{GeSe}(\text{GeSe}_2)$ . *Zh. neorg. himii*, 1983, **28**(6), 1557-1560.
31. Glukh, O.S., Sabov, M.Y., Barchii, I.E., Tsigika V.V., Sidei V.I. Formation of ternary compounds in the  $\text{Tl}_2\text{Se}$ – $\text{GeSe}_2$  system. *Inorg. Mater.*, 2009, **45**(10), 1092-1096. <https://doi.org/10.1134/S0020168509100045>
32. Lazarev V.B., Peresh Ye.Yu., Starosta V.I. Mudrii V.V. Fazovye ravnovesiya i svojstva soedinenij v sistemah  $\text{Tl}_2\text{S}(\text{Se})$ – $\text{SnS}_2(\text{Se}_2)$ . *Zh. neorg. himii*, 1985, **30**(6), 1502-1506.
33. Ajavon A.-L., Eholie R., Piffard Y., Tournoux M. Section  $\text{SnS}_2$ – $\text{Tl}_2\text{S}$  du systeme ternaire Thallium–Etain–Soufre. *Rev. Chim. Miner.* 1983. **20**(3). 421-425.

34. Malakhovskaya-Rosokha T.A., Sabov M.Yu., Barchii I.E., Peresh E.Yu. Phase equilibria in quasi-binary sections of the Tl–Sn–S system. *Russ. J. Inorg. Chem.*, 2011, **56**(1), 118-123. <https://doi.org/10.1134/S0036023611010189>
35. Houenou P., Eholie R. Etude du systeme SnSe<sub>2</sub>–Tl<sub>2</sub>Se. *C. R. Acad. Sci. Paris.*, 1976, **283**(16), 731-733.
36. Gotuk A.A., Babanli M.B., Kuliev A.A. Issledovanie sistemi SnSe<sub>2</sub>–Tl<sub>2</sub>Se. *Azerb. him. zh.*, 1977, **6**, 128-130.
37. Mucha I., Wiglusz K., Sztuba Z., Gawel W. Solid-liquid equilibria in the quasi-binary thallium (I) selenide-tin (IV) selenide system. *CALPHAD*, 2009, **33**(3), 545-549. <https://doi.org/10.1016/j.calphad.2009.02.002>
38. Eulenberger G. Tetrathallium(I)-di-mue-thio-tetrathiodigermanate. *Acta Cryst. B*, 1978, **34**, 2614-2616. <https://doi.org/10.1107/S0567740878008729>
39. Eulenberger G. Ternäre Thalliumchalkogenide mit Tl<sub>4</sub>Ge<sub>2</sub>S<sub>6</sub>-Struktur. *Monatsh. Chem.*, 1982, **113**, 859-867. <https://doi.org/10.1007/BF00799226>
40. Klepp K.O. Tl<sub>2</sub>SnS<sub>3</sub> – ein Thiostannat mit <sup>1</sup><sub>∞</sub>-[SnS<sub>3</sub><sup>2-</sup>]-Ketten. *Monatsh. Chem.* 1984, **115**, 1133-1142. <https://doi.org/10.1007/BF00809344>
41. Jaulmes S., Houenou P. Structure cristalline du seleniure d'étain(IV) et de thallium(I): Tl<sub>2</sub>SnSe<sub>3</sub>. *Mater. Res. Bull.*, 1980, **15**(7), 911-915. [https://doi.org/10.1016/0025-5408\(80\)90215-9](https://doi.org/10.1016/0025-5408(80)90215-9)
42. Eulenberger G. Die Kristallstruktur des Thallium(I)thiogermanats Tl<sub>4</sub>GeS<sub>4</sub>. *Z. Kristallogr.*, 1977, **145**, 427-436. <https://doi.org/10.1524/zkri.1977.145.16.427>
43. Glukh O.S., Sabov M.Yu., Barchij I.E. Crystal structure of the Tl<sub>4</sub>GeSe<sub>4</sub>. *Chem. Met. Alloys.*, 2009, **2**, 10-14. DOI: [10.30970/cma2.0079](https://doi.org/10.30970/cma2.0079)
44. Klepp K.O., Eulenberger G. Darstellung und Kristallstruktur von Tl<sub>4</sub>TiS<sub>4</sub>, Tl<sub>4</sub>SnS<sub>4</sub> und Tl<sub>4</sub>TiSe<sub>4</sub>. *Z. Naturforsch. B*, 1984, **39**(6), 705-712. <https://doi.org/10.1515/znb-1984-0602>
45. G. Akinocho, P. Houenou, S. Oyetola. Etude structurale de Tl<sub>4</sub>SnSe<sub>4</sub>. *J. Solid State Chem.*, 1991, **93**(2), 336-340. [https://doi.org/10.1016/0022-4596\(91\)90307-4](https://doi.org/10.1016/0022-4596(91)90307-4)
46. Eulenberger G. Die Kristallstruktur des Thallium(I)thiogermanats Tl<sub>4</sub>Ge<sub>4</sub>S<sub>10</sub>. *Acta Cryst. B*, 1976, **32**, 3059-3063.
47. Eulenberger G. Tl<sub>4</sub>Ge<sub>4</sub>Se<sub>10</sub>, ein Thallium(I)selenogermanat mit adamantanologem Anion (Ge<sub>4</sub>Se<sub>10</sub>)<sup>4-</sup>. *Z. Naturforsch. B*, 1981, **36**, 521-523.
48. Eulenberger G. Tl<sub>2</sub>Sn<sub>2</sub>S<sub>5</sub>, ein Thallium(I)thiostannat(IV) mit fünffach koordiniertem Zinn. *Z. Naturforsch. B*, 1981, **36**(6), 687-690. <https://doi.org/10.1515/znb-1981-0607>
49. Loireau-Lozac'h A.-M., Guittard M. Systeme GeS<sub>2</sub>–Ga<sub>2</sub>S<sub>3</sub>. Diagramme de phase obtention et proprietes des verres. *Ann. Chim.*, 1975, **10**(2), 101-104.

50. Олексеюк І.Д., Горгут Г.П., Криховець О.В. Діаграма стану системи  $\text{Ga}_2\text{S}_3\text{--GeS}_2$ . *Наук. вісник ВДУ. Хім. науки*, 2001, **6**, 56-58.
51. Olekseyuk I.D. , Parasyuk O.V., Salamakha P.S., Prots Yu.M. The phase equilibria in the quasi-ternary  $\text{HgSe--Ga}_2\text{Se}_3\text{--GeSe}_2$  system. *J. Alloys Comp.*, 1996, **238**(1-2), 141-148. [https://doi.org/10.1016/0925-8388\(95\)02068-3](https://doi.org/10.1016/0925-8388(95)02068-3)
52. Sarkisov E.S., Lidin R.A. Issledovanie sistemy  $\text{In}_2\text{S}_3\text{--GeS}_2$ . *Izv. AN SSSR. Neorg. Mater.*, 1969, **5**, 985-986.
53. Dedrivere D., Lippens P.E, Jumas J.C., Lefebvre-Devos I., Pérez-Vicente C. Influence of the sulfur vacancies on the electronic properties of  $\text{In}_{16}\text{Sn}_4\text{S}_{32}$ . *Solid State Sci.*, 2001, **3**, 267-274. DOI: [10.1016/S1293-2558\(00\)01137-7](https://doi.org/10.1016/S1293-2558(00)01137-7)
54. Diehl R., Nitsche R. Vapour and flux growth of  $\gamma\text{-In}_2\text{S}_3$ , a new modification of indium sesquisulphide. *J. Cryst. Growth*.1973. **20**(1). 38-46. [https://doi.org/10.1016/0022-0248\(73\)90034-1](https://doi.org/10.1016/0022-0248(73)90034-1)
55. Rustamov P.G., Babaeva B.K. Issledovanie vzaimodeistviya v sistemakh  $\text{In}_2\text{Se}_3\text{--GeSe}_2$  i  $\text{In}_2\text{Se}_3\text{--Ge}$ . *Zh. neorg. khimii*, 1975, **20**, 2456-2458.
56. Цісар О.В, Піскач Л.В., Марушко Л.П, Кадикало Е.М. Фазові рівноваги у системах  $\text{Ga}(\text{In})_2\text{S}_3\text{--SnS}_2$ . Збірник наукових праць: XVII наукова конференція «Львівські хімічні читання–2019», Львів, 02-05 червня 2019 р., 3 23.
57. Gadzhieva A.Z., Mardakhaev B.N., Rustamov P.G. Sintez i issledovaniya splavov sistemi  $\text{Ga}_2\text{Se}_3\text{--SnSe}_2$ . *Uch. zap. Azerb. un-ta. Ser. khim.*, 1976, **1**, 15-20.
58. Allapini F., Flahaut J., Fourcroy P.H., Guittard M., Pouzol M.J. Diagramme de phases du systeme ternaire  $\text{GaSe--SnSe--Se}$ . Domaine formateur de verres. *Ann. Chim.*,1981, **6**(6), 501-514.
59. Gadzhieva A.Z., Rustamov P.G., Mardakhaev B.N. Fiziko-khimicheskoe issledovanie sistemy  $\text{In}_2\text{Se}_3\text{--SnSe}_2$ . *Azerbaidzh. khim. zh.*, 1973, **5**, 138-141.

### РОЗДІЛ 3. КВАЗИПОДВІЙНІ СИСТЕМИ $\text{TlC}^{\text{III}}\text{X}_2\text{-D}^{\text{IV}}\text{X}_2$

#### ( $\text{C}^{\text{III}}$ – Ga, In; $\text{D}^{\text{IV}}$ – Si, Ge, Sn; X – S, Se)

У літературі відсутні відомості щодо дослідження характеру взаємодії у квазіподвійних системах  $\text{TlC}^{\text{III}}\text{X}_2\text{-D}^{\text{IV}}\text{X}_2$ , однак відомо, що синтезом із бінарних та елементарних компонентів отримано ряд сполук складів  $\text{TlC}^{\text{III}}\text{D}^{\text{IV}}\text{X}_4$ :  $\text{TlAlGeS}_4$ ,  $\text{TlGaSiS}_4$ ,  $\text{TlGaGeS}_4$ ,  $\text{TlGaSnS}_4$ ,  $\text{TlInSiS}_4$ ,  $\text{TlInGeS}_4$ ,  $\text{TlGaGeSe}_4$ ,  $\text{TlGaSnSe}_4$  [1-5]. Результати аналізу щодо взаємодії в аналогічних Cu- та Ag-вмісних системах та з елементами лужними металами свідчать, що більшість тетраарних фаз утворюються саме на перерізах  $\text{A}^{\text{I}}\text{C}^{\text{III}}\text{X}_2\text{-D}^{\text{IV}}\text{X}_2$  при співвідношеннях 2:1, 1:1, 1:3 вихідних компонентів. Наші дослідження підтверджують ці передбачення.

#### 3.1. Система $\text{TlGaS}_2\text{-SiS}_2$

На діаграмі фазових рівноваг системи  $\text{TlGaS}_2\text{-SiS}_2$  (рис. 3.1) має місце утворення двох сполук  $\text{TlGaSiS}_4$ ,  $\text{TlGaSi}_3\text{S}_8$ , які плавляться конгруентно при 1083 К і 1108 К [6-9], одна з них ( $\text{TlGaSiS}_4$ ) відома з роботи [1]. У системі виявлені три евтектичні процеси з координатами нонваріантних точок 30 мол. %  $\text{SiS}_2$ , 999 К ( $\text{L} \rightleftharpoons \alpha + \text{TlGaSiS}_4$ ), 60 мол. %  $\text{SiS}_2$ , 1065 К ( $\text{L} \rightleftharpoons \text{TlGaSiS}_4 + \text{TlGaSi}_3\text{S}_8$ ) і 1023 К ( $\text{L} \rightleftharpoons \text{TlGaSi}_3\text{S}_8 + \text{SiS}_2$ ; вміст у ній бінарного сульфїду визначити не вдалося). Крім цього, у системі існує  $\alpha$ -твердий розчин (рис. 3.2) на основі тернарної сполуки  $\text{TlGaS}_2$  (ПГ С2/с), межі існування якого визначені методом Рїтвельда і сягають 18 мол. %  $\text{SiS}_2$ . Типові дифрактограми сплавів системи наведено на рис. А.4 Додатку.



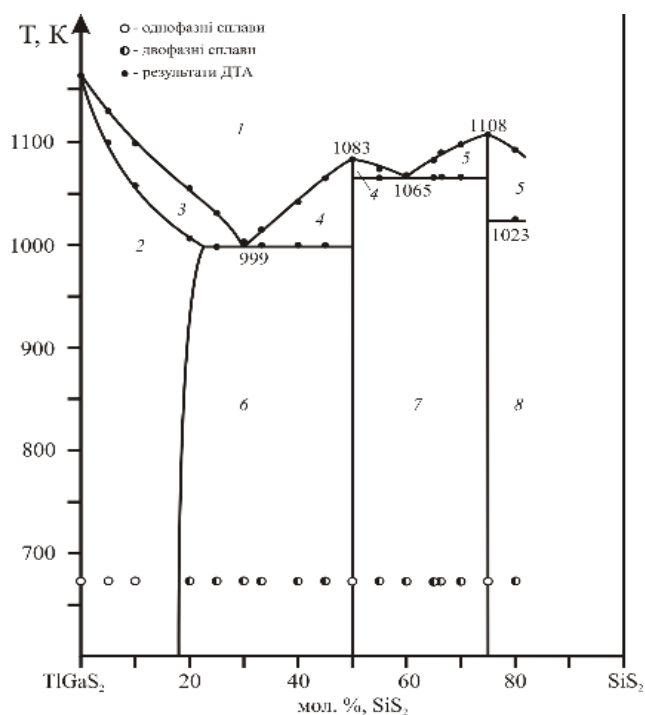


Рис. 3.1. Діаграма стану системи  $TlGaSe_2-SiSe_2$ : 1 – L, 2 –  $\alpha$ , 3 –  $L+\alpha$ , 4 –  $L+TlGaSi_4$ , 5 –  $L+TlGaSi_3Se_8$ , 6 –  $\alpha+TlGaSi_4$ , 7 –  $TlGaSi_4+TlGaSi_3Se_8$ , 8 –  $TlGaSi_3Se_8+SiSe_2$  [8]

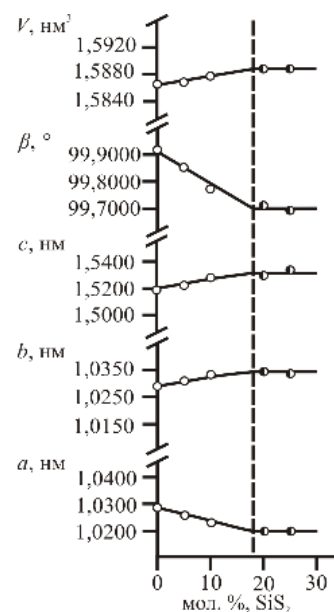


Рис. 3.2. Зміна періодів та об'єму елементарних комірок зразків системи  $TlGaSe_2-SiSe_2$  [8]

### 3.2. Система $TlGaSe_2-SiSe_2$

Діаграма стану системи  $TlGaSe_2-SiSe_2$  представлена на рис. 3.3 [6-9]. У системі виявлено три тетрарні сполуки при співвідношенні вихідних компонентів 3:1, 1:1 та 1:3.  $Tl_3Ga_3SiSe_8$  утворюється за перитектичною реакцією  $L+\alpha \rightleftharpoons Tl_3Ga_3SiSe_8$  при 1065 К, а  $TlGaSiSe_4$  і  $TlGaSi_3Se_8$  плавляться конгруентно при 1080 К і 1078 К відповідно. Евтектичним взаємодіям  $L \rightleftharpoons Tl_3Ga_3SiSe_8+TlGaSiSe_4$  та  $L \rightleftharpoons TlGaSiSe_4+TlGaSi_3Se_8$  відповідають температури 1034 К та 1062 К при складах 36 та 63 мол. %  $SiSe_2$ . Евтектика  $L \rightleftharpoons TlGaSi_3Se_8+SiSe_2$  утворюється при 1055 К, однак вміст  $SiSe_2$  у ній не встановлено.

На основі тернарної сполуки  $TlGaSe_2$  при температурі 670 К існує  $\alpha$ -твердий розчин (ПГ C2/c), який має граничний склад, згідно зміни параметрів елементарних комірок (рис. 3.4), при 10 мол. %  $SiSe_2$ .

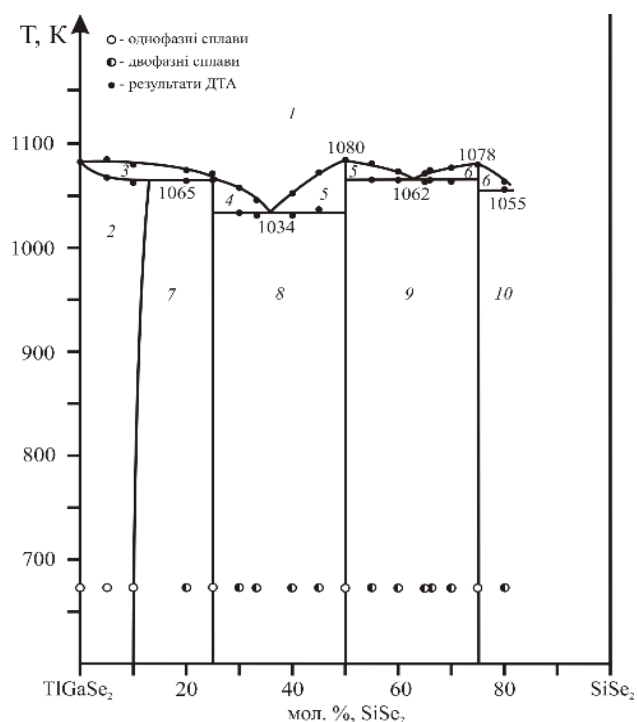


Рис. 3.3. Діаграма стану системи  $TlGaSe_2-SiSe_2$ : 1 – L, 2 –  $\alpha$ , 3 – L+ $\alpha$ , 4 – L+ $Tl_3Ga_3SiSe_8$ , 5 – L+ $TlGaSiSe_4$ , 6 – L+ $TlGaSi_3Se_8$ , 7 –  $\alpha$ + $Tl_3Ga_3SiSe_8$ , 8 –  $Tl_3Ga_3SiSe_8$ + $TlGaSiSe_4$ , 9 –  $TlGaSiSe_4$ + $TlGaSi_3Se_8$ , 10 –  $TlGaSi_3Se_8$ + $SiSe_2$  [8]

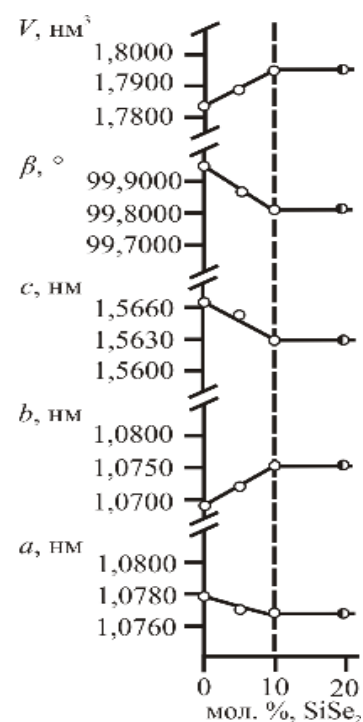


Рис. 3.4. Зміна періодів та об'єму елементарних комірок зразків системи  $TlGaSe_2-SiSe_2$  [8]

### 3.3. Система $TlGaS_2-GeS_2$

Система  $TlGaS_2-GeS_2$  згідно [7-9] представлена діаграмою стану на рис. 3.5. При співвідношеннях компонентів 1:1 та 1:3 формуються тетраїрні сполуки  $TlGaGeS_4$  та  $TlGaGe_3S_8$ , одна з яких ( $TlGaGeS_4$ ) відома з робіт [1, 5]. Перша з них плавиться конгруентно при 1077 К, а друга утворюється за перитектичною реакцією  $L+\beta-GeS_2 \rightleftharpoons TlGaGe_3S_8$  при 1013 К. Горизонталі при 962 К і 990 К відповідають евтектичним процесам  $L \rightleftharpoons \alpha+TlGaGeS_4$  і  $L \rightleftharpoons \alpha+TlGaGe_3S_8$  із нонваріантними евтектичними точками по бінарному сульфіді 32 і 60 мол. %. Результати РФА згідно [8] представлені в Додатку на рис. А.5.

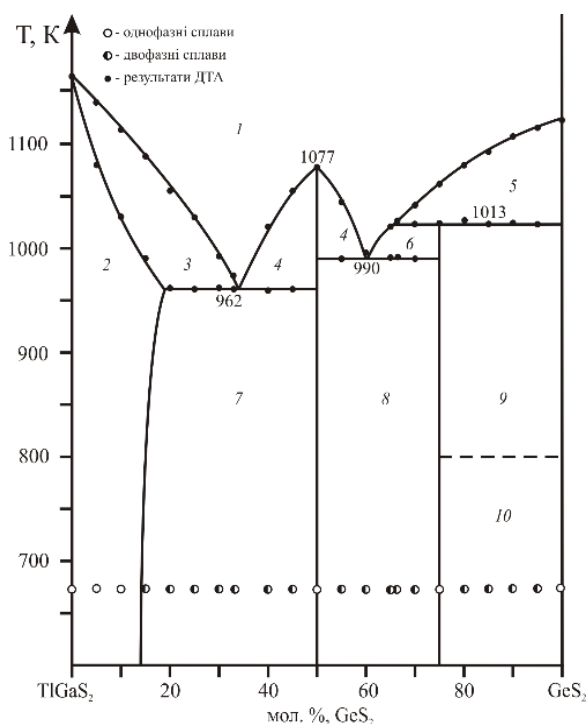


Рис. 3.5. Діаграма стану системи  $TlGaS_2-GeS_2$ : 1 – L, 2 –  $\alpha$ , 3 – L+ $\alpha$ , 4 – L+ $TlGaGeS_4$ , 5 – L+ $\beta-GeS_2$ , 6 – L+ $TlGaGe_3S_8$ , 7 –  $\alpha+TlGaGeS_4$ , 8 –  $TlGaGeS_4+TlGaGe_3S_8$ , 9 –  $TlGaGe_3S_8+\beta-GeS_2$ , 10 –  $TlGaGe_3S_8+\beta'-GeS_2$  [8]

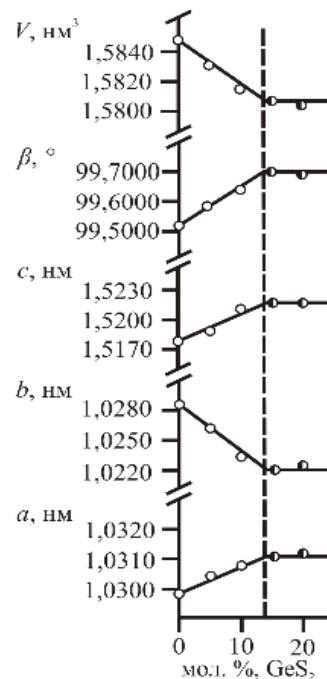


Рис. 3.6. Зміна періодів та об'єму елементарних комірок зразків системи  $TlGaS_2-GeS_2$  [8]

Область гомогенності  $\alpha$ -твердого розчину на основі  $TlGaS_2$  (ПГ C2/c) із пониженням температури звужується до 14 мол. %  $GeS_2$  при 670 К (рис. 3.6). На термограмі зразка з  $GeS_2$ , який згідно [10] диморфний, не зафіксовано ефекту його поліморфного перетворення.

Фазова діаграма системи  $TlGaS_2-GeS_2$ , що наведена на рис. 3.7 [11-14], частково відрізняється від попередньо представленої в [8]. Підтверджено конгруентний тип плавлення еквімолярної сполуки  $TlGaGeS_4$  при 1075 К. Перитектичне утворення сполуки  $TlGaGe_3S_8$  відбувається при вищій температурі (1050 К), ніж зазначено у [8]. Також частково відрізняються температури інших нонваріантних процесів. При 35 мол. %  $GeS_2$  і 1000 К та 63 мол. %  $GeS_2$  і 1040 К в системі проходять евтектичні процеси:  $L \rightleftharpoons \alpha+TlGaGeS_4$  ( $\alpha$  – твердий розчин на основі  $TlGaS_2$ ) і  $L \rightleftharpoons TlGaGeS_4+TlGaGe_3S_8$ . Розчинність на основі  $TlGaS_2$  із пониженням температури в порівнянні з роботою [8] має меншу протяжність і становить близько 8 мол. %  $GeS_2$  при 520 К (рис. 3.7).

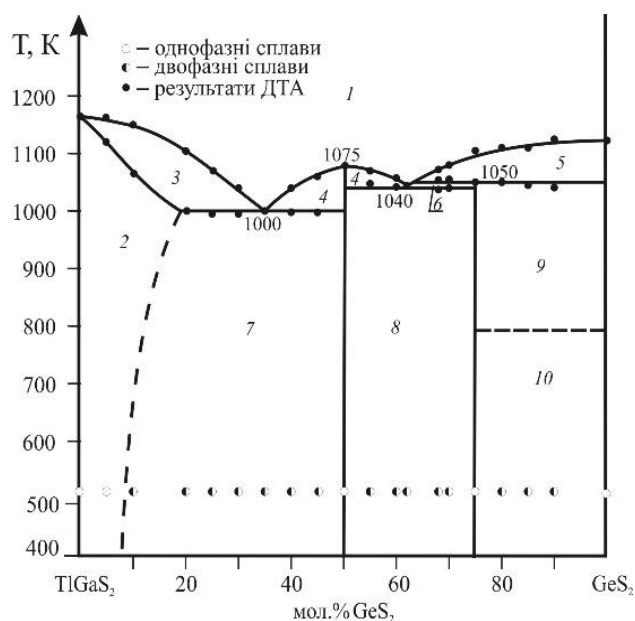


Рис. 3.7. Діаграма стану системи  $TlGaS_2-GeS_2$  [13, 14]: 1 – L; 2 –  $\alpha$ ; 3 – L+ $\alpha$ ; 4 – L+ $TlGaGeS_4$ ; 5 – L+ $\beta$ - $GeS_2$ ; 6 – L+ $TlGaGe_3S_8$ ; 7 –  $\alpha$ +  $TlGaGeS_4$ ; 8 –  $TlGaGeS_4+TlGaGe_3S_8$ ; 9 –  $TlGaGe_3S_8+\beta$ - $GeS_2$ ; 10 –  $TlGaGe_3S_8+\beta'$ - $GeS_2$

### 3.4. Система $TlGaSe_2-GeSe_2$

Діаграма стану системи  $TlGaSe_2-GeSe_2$  [8, 15] відображає утворення трьох фаз  $Tl_3Ga_3GeSe_8$ ,  $TlGaGeSe_4$  та  $TlGaGe_3Se_8$  (рис. 3.8), одна з яких ( $TlGaGeSe_4$ ) відома з роботи [5]. Перша з них утворюється за перитектичною реакцією  $L+\alpha \rightleftharpoons Tl_3Ga_3GeSe_8$  при 1019 К, а дві інші – конгруентно при 1025 К та 1015 К. Лінії при 1008 К, 1000 К та 978 К інтерпретовані як такі, що належать трьом нонваріантним евтектичним процесам  $L \rightleftharpoons Tl_3Ga_3GeSe_8+TlGaGeSe_4$ ,  $L \rightleftharpoons TlGaGeSe_4+\gamma-TlGaGe_3Se_8$  та  $L \rightleftharpoons \gamma-TlGaGe_3Se_8+GeSe_2$  із вмістом бінарного селеніду у нонваріантних точках 32, 73 та 85 мол. %  $GeSe_2$ . Поліморфні перетворення тетравної сполуки  $TlGaGe_3S_8 \rightleftharpoons \gamma'-TlGaGe_3Se_8 \rightleftharpoons \gamma''-TlGaGe_3Se_8$  відбуваються у підсолідусній області при 934 К та 868 К. На основі вихідної  $TlGaSe_2$  існує  $\alpha$ -твердий розчин (ПГ С2/с), протяжність якого при температурі відпалу становить 8 мол. %  $GeSe_2$ . Розрахунок параметрів елементарної комірки

приведений на рис. 3.9. Типові дифрактограми сплавів системи  $TlGaSe_2-GeSe_2$  згідно [8] наведено в Додатку на рис. А.6.

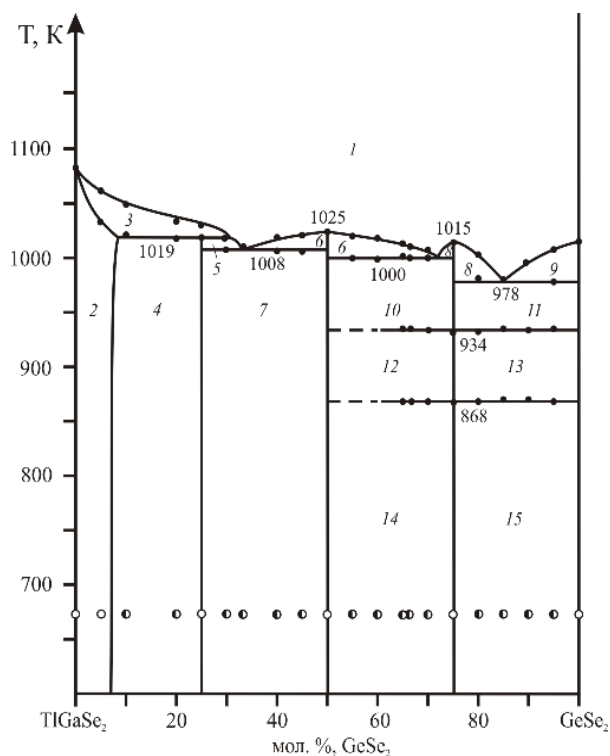


Рис. 3.8. Діаграма стану системи  $TlGaSe_2-GeSe_2$  [8]: 1 – L, 2 –  $\alpha$ , 3 – L+ $\alpha$ , 4 –  $\alpha+Tl_3Ga_3GeSe_8$ , 5 – L+ $Tl_3Ga_3GeSe_8$ , 6 – L+ $TlGaGeSe_4$ , 7 –  $Tl_3Ga_3GeSe_8+TlGaGeSe_4$ , 8 – L+ $\gamma-TlGaGe_3Se_8$ , 9 – L+ $GeSe_2$ , 10 –  $TlGaGeSe_4+\gamma-TlGaGe_3Se_8$ , 11 –  $\gamma-TlGaGe_3Se_8+GeSe_2$ , 12 –  $TlGaGeSe_4+\gamma'-TlGaGe_3Se_8$ , 13 –  $\gamma'-TlGaGe_3Se_8+GeSe_2$ , 14 –  $TlGaGeSe_4+\gamma''-TlGaGe_3Se_8$ , 15 –  $\gamma''-TlGaGe_3Se_8+GeSe_2$

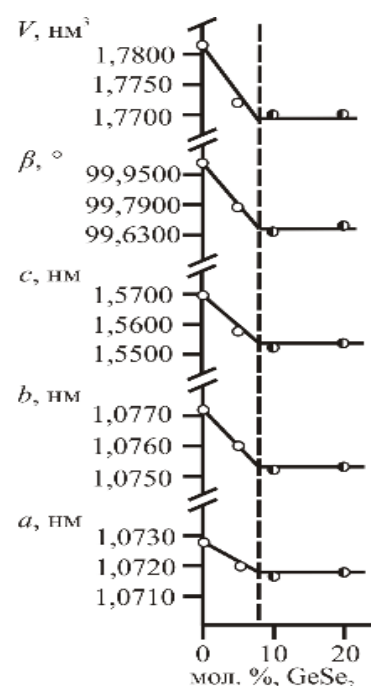


Рис. 3.9. Зміна періодів та об'єму елементарних комірок зразків системи  $TlGaSe_2-GeSe_2$  [8]

Експериментальні дослідження [14, 16] (рис. 3.10) підтверджують існування еквімолярної сполуки і вказують на існування сполук із вмістом 33,3 та 66,7 мол. %  $GeSe_2$  замість 25 та 75 мол. %  $GeSe_2$ . Сполука  $TlGaGeSe_4$  утворюється конгруентно при 1026 К, а сполуки  $Tl_2Ga_2GeSe_6$  і  $TlGaGe_2Se_6$  – інконгруентно при 1018 К і 1002 К відповідно. Горизонталі при 1008 К і 935 К відповідають евтектичним процесам  $L \rightleftharpoons Tl_2Ga_2GeSe_6 + TlGaGeSe_4$  і  $L \rightleftharpoons \gamma'-TlGaGe_3Se_8 + GeSe_2$  із координатами нонваріантних евтектичних точок 38 і 86 мол. %  $GeSe_2$  відповідно. Для сполуки  $TlGaGe_2Se_6$  встановлено поліморфні перетворення  $\gamma-TlGaGe_2Se_6 \rightleftharpoons \gamma'-TlGaGe_2Se_6 \rightleftharpoons \gamma''-TlGaGe_2Se_6$  при 969 К та 928 К. Через різницю між побудованими діаграмами, що представлені роботах [8] та

[14], на рис. 3.11 наведені типові дифрактограми сплавів, відпалених при 520 К.  $\alpha$ -Твердий розчин на основі  $TlGaSe_2$  має протяжність 0-8 мол. %  $GeSe_2$ , що узгоджується з даними [8].

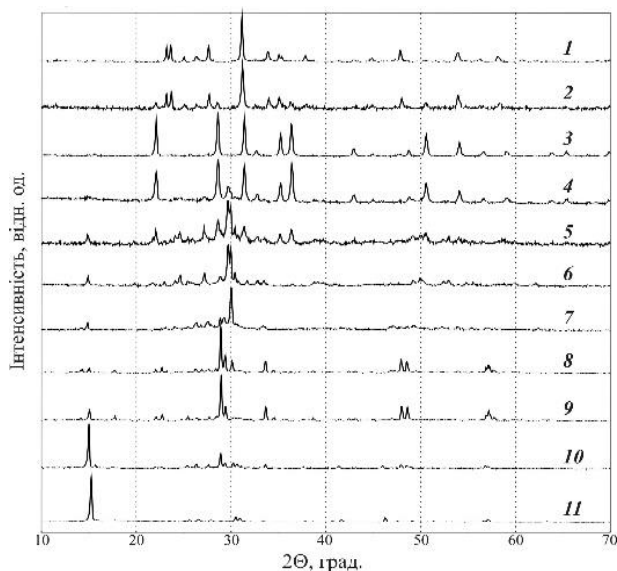
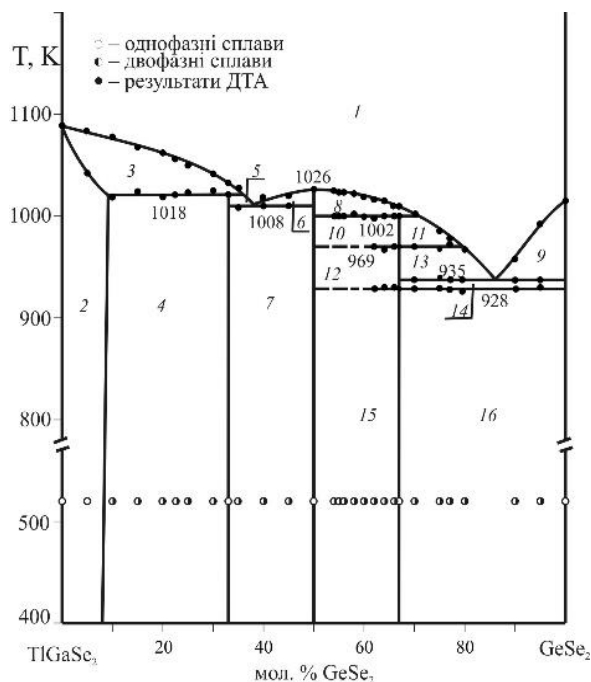


Рис. 3.10. Діаграма стану системи  $TlGaSe_2$ – $GeSe_2$  [14]:

- 1 – L, 2 –  $\alpha$ , 3 – L+ $\alpha$ , 4 –  $\alpha$ + $Tl_2Ga_2GeSe_6$ ,
- 5 – L+  $Tl_2Ga_2GeSe_6$ , 6 – L+  $TlGaGeSe_4$ ,
- 7 –  $Tl_2Ga_2GeSe_6$ +  $TlGaGeSe_4$ ,
- 8 – L+ $TlGaGeSe_4$ , 9 – L+ $GeSe_2$ ,
- 10 –  $TlGaGeSe_4$ + $\gamma$ - $TlGaGe_2Se_6$ ,
- 11 – L+ $\gamma$ - $TlGaGe_2Se_6$ ,
- 12 –  $TlGaGeSe_4$ + $\gamma'$ - $TlGaGe_2Se_6$ ,
- 13 – L+ $\gamma'$ - $TlGaGe_2Se_6$ ,
- 14 –  $\gamma'$ - $TlGaGe_2Se_6$ + $GeSe_2$ ,
- 15 –  $\gamma''$ - $TlGaGe_2Se_6$ + $TlGaGeSe_4$ ,
- 16 –  $\gamma''$ - $TlGaGe_2Se_6$ + $GeSe_2$

Рис. 3.11. Типові дифрактограми сплавів системи  $TlGaSe_2$ – $GeSe_2$  (в мол. %  $GeSe_2$ ) [14]: 1 – 0; 2 – 10; 3 – 33.3; 4 – 35; 5 – 45; 6 – 50; 7 – 60; 8 – 65; 9 – 66.7; 10 – 90; 11 – 100

### 3.5. Система $TlGaS_2$ – $SnS_2$

Взаємодія компонентів у системі  $TlGaS_2$ – $SnS_2$  [8, 9] представлена діаграмою стану на рис. 3.12. Виявлено дві тетрарні сполуки при співвідношенні вихідних компонентів 2:1, 1:1.  $TlGaGeS_4$  відома з робіт [3, 5]. Сполука  $Tl_2Ga_2SnS_6$

утворюється за перитектичною реакцією  $L+\alpha \rightleftharpoons Tl_2Ga_2SnS_6$  при 965 К ( $\alpha$  – твердий розчин на основі  $TlGaS_2$ ). Сполука  $TlGaSnS_4$  плавиться конгруентно при 944 К. Сплави між тетраарними та вихідним бінарним сульфідами відображають евтектичний характер кристалізації. Температури евтектичних процесів 899 К та 920 К із вмістом 45 і 60 мол. %  $SnS_2$ . Сплави між тетраарними та вихідним бінарним сульфідами відображають евтектичний характер кристалізації. Температури евтектичних процесів 899 К та 920 К із вмістом 45 і 60 мол. %  $SnS_2$ . Межі твердого розчину (рис. 3.13) на основі  $TlGaS_2$  (ПГ C2/c), визначені за зміною параметрів елементарної комірки, сягають 15 мол. %  $SnS_2$  при 670 К.

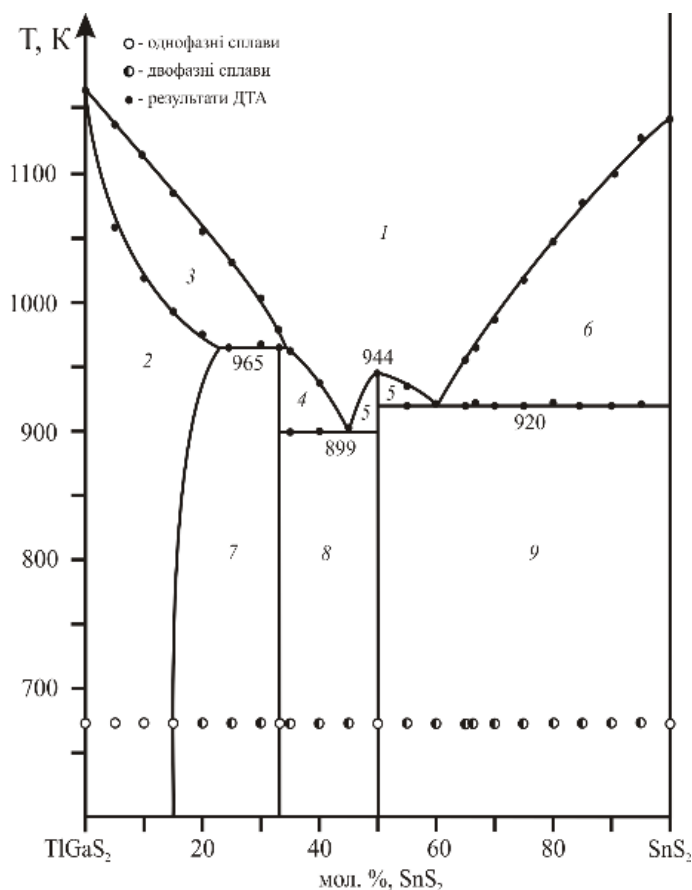


Рис. 3.12. Діаграма стану системи  $TlGaS_2-SnS_2$  [8]: 1 – L, 2 –  $\alpha$ , 3 –  $L+\alpha$ , 4 –  $L+Tl_2Ga_2SnS_6$ , 5 –  $L+ TlGaSnS_4$ , 6 –  $L+SnS_2$ , 7 –  $\alpha+Tl_2Ga_2SnS_6$ , 8 –  $Tl_2Ga_2SnS_6+TlGaSnS_4$ , 9 –  $TlGaSnS_4+SnS_2$

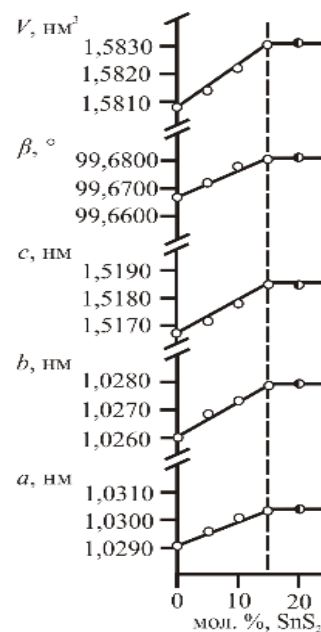


Рис. 3.13. Зміна періодів та об'єму елементарних комірок зразків системи  $TlGaS_2-SnS_2$  [8]

3.6. Система  $TlGaSe_2-SnSe_2$ 

Результати вивчення системи  $TlGaSe_2-SnSe_2$  (рис. 3.14) [14, 17] підтвердили утворення сполук із вмістом 50 і 66,7 мол. %  $SnSe_2$ , що представлені в [8, 9] (результати РФА наведено на рис. А.7 Додатку). Граничний склад твердого розчину (ПГ С2/с) на основі талій-галієвого селеніду дорівнює приблизно 11 мол. %  $SnSe_2$ , що менше, ніж у роботі [8]. Дані РФА та ДТА вказують на утворення сполуки складу  $Tl_2Ga_2SnSe_6$ , а не  $Tl_3Ga_3SnSe_8$ , про яку повідомлялося в [8]. Усі сполуки утворюються за перитектичними реакціями  $L+\alpha \rightleftharpoons Tl_2Ga_2SnSe_6$  при 956 К,  $L+Tl_2Ga_2SnSe_6 \rightleftharpoons TlGaSnSe_4$  при 851 К та  $L+SnSe_2 \rightleftharpoons TlGaSn_2Se_6$  при 833 К.

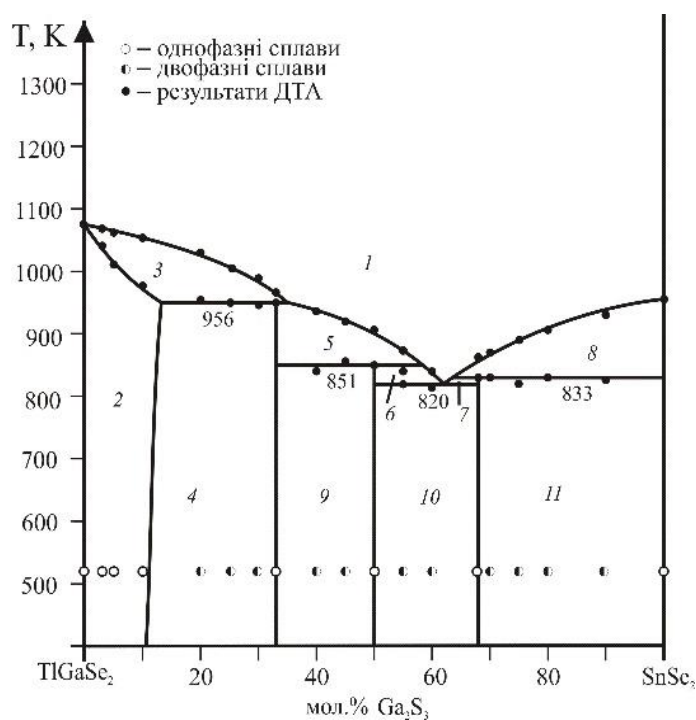


Рис. 3.14. Діаграма стану системи  $TlGaSe_2-SnSe_2$  [14, 17]: 1 – L, 2 –  $\alpha$ , 3 – L+ $\alpha$ , 4 –  $\alpha+Tl_2Ga_2SnSe_6$ , 5 – L+ $Tl_2Ga_2SnSe_6$ , 6 – L+ $TlGaSnSe_4$ , 7 – L+ $TlGaSn_2Se_6$ , 8 – L+ $SnSe_2$ , 9 –  $Tl_2Ga_2SnSe_6+TlGaSnSe_4$ , 10 –  $TlGaSnSe_4+TlGaSn_2Se_6$ , 11 –  $TlGaSn_2Se_6+SnSe_2$

Взаємодія сполук  $TlGaSnSe_4$  і  $TlGaSn_2Se_6$  проходить евтектично ( $L \rightleftharpoons TlGaSnSe_4+TlGaSn_2Se_6$ ) з координатами нонваріантної точки 63 мол. %  $SnSe_2$  та 820 К. На кривих ліквідуса маємо три перитектичні точки з координатами 34 мол. %  $SnSe_2$  і 952 К, 61 мол. %  $SnSe_2$  і 851 К та 65 мол. %  $SnSe_2$  і 833 К [14, 17]. Граничний склад твердого розчину (ПГ С2/с) на основі талій-галієвого селеніду дорівнює приблизно 11 мол. %  $SnSe_2$ , що є менше, ніж у роботі [8].



3.7. Система  $TlInS_2-SiS_2$ 

Діаграма фазових рівноваг перерізу  $TlInS_2-SiS_2$  не побудована, оскільки при спробі зняти ДТА спостерігалася розгерметизація ампул із зразками в процесі нагрівання, яка супроводжувалася вибухами. Рентгенівські дослідження сплавів системи  $TlInS_2-SiS_2$  вказують на існування трьох сполук із вмістом 25, 50 та 75 мол. %  $SiS_2$  при 670 К, що відповідає сполукам  $Tl_3In_3SiSe_8$ ,  $TlInSiSe_4$  та  $TlInSi_3Se_8$  (рис. 3.15) [8, 18, 19].

Крім цього, у системі існує твердий розчин моноклінної структури на основі  $TlInS_2$  (ПГ  $C2/c$ ), який має граничний склад, відповідно до зміни параметрів моноклінної елементарної комірки, при 18 мол. %  $SiS_2$  [8, 19] (рис. 3.16). Сполука  $TlInSi_4$  згідно даних [1, 2] кристалізується у ромбічній сингонії (ПГ  $Pbnm$ ).

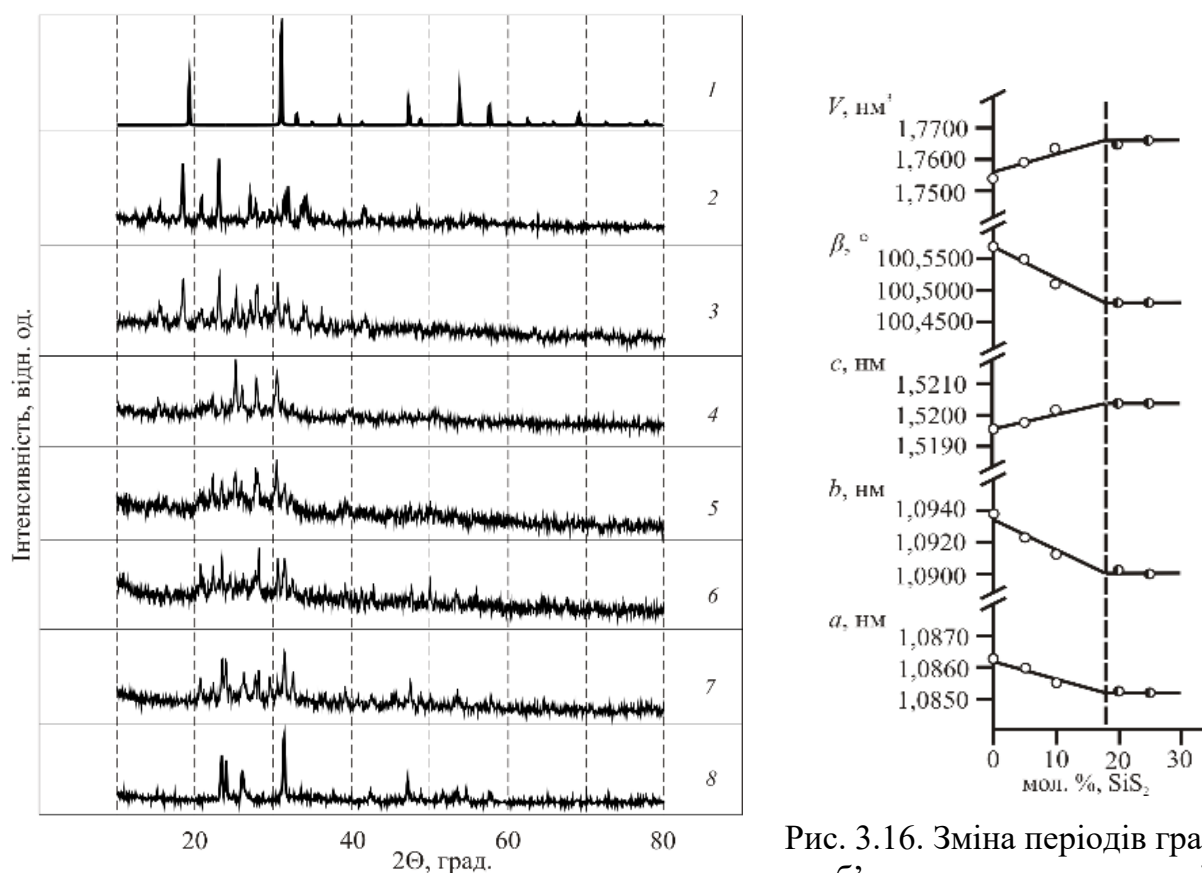


Рис. 3.15. Дифрактограми зразків системи  $TlInS_2-SiS_2$  при 670 К (в мол. %  $SiS_2$ ) [8]: 1 – 100; 2 – 75; 3 – 60; 4 – 50; 5 – 55; 6 – 25; 7 – 20; 8 – 0

Рис. 3.16. Зміна періодів ґратки та об'єму елементарних комірок сплавів перерізу  $TlInS_2-SiS_2$  [8]

3.8. Система  $TlInSe_2-SiSe_2$ 

Дослідження перерізу  $TlInSe_2-SiSe_2$  [8, 9, 18, 20] (рис. 3.17), вказує на існування проміжної тетравної сполуки при 50 мол. %  $SiSe_2$ , що плавиться конгруентно при 905 К. Горизонталі відповідають евтектичним процесам:  $L \rightleftharpoons \alpha + TlInSiSe_4$  і  $L \rightleftharpoons TlInSiSe_4 + SiSe_2$  із координатами 37 і 76 мол. % по бінарному селеніду при 865 К і 885 К.

У системі існує твердий розчин на основі талій-індієвого диселеніду, межі якого визначені за зміною періодів елементарної комірки (рис. 3.18) і сягають 35 мол. %  $SiSe_2$  при температурі відпалу. Дифрактограми зразків системи  $TlInSe_2-SiSe_2$  при 670 К представлено в Додатку на рис. А.8.

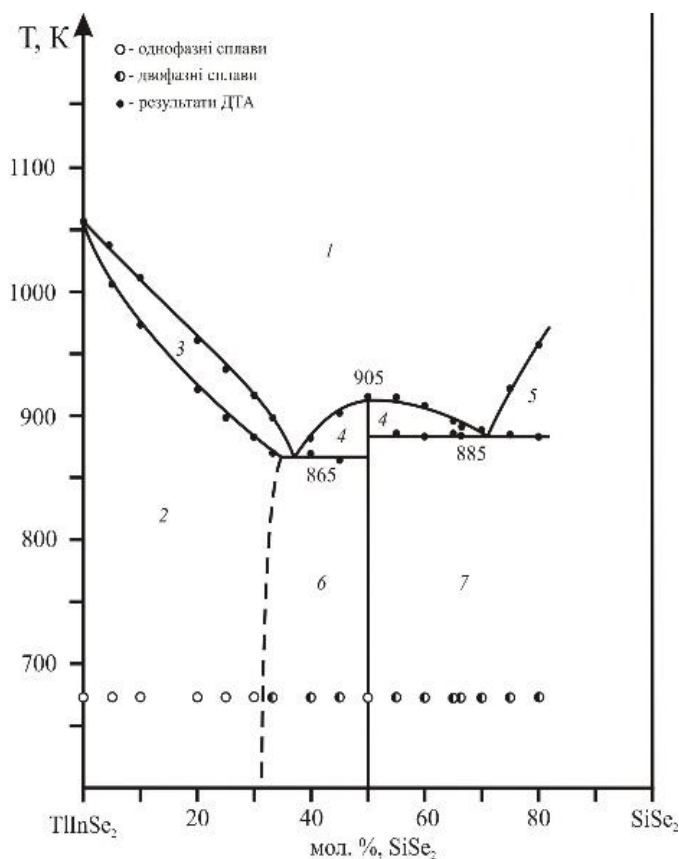


Рис. 3.17. Діаграма стану системи  $TlInSe_2-SiSe_2$ : 1 – L, 2 –  $\alpha$ , 3 –  $L + \alpha$ , 4 –  $L + TlInSiSe_4$ , 5 –  $L + SiSe_2$ , 6 –  $\alpha + TlInSiSe_4$ , 7 –  $TlInSiSe_4 + SiSe_2$  [20]

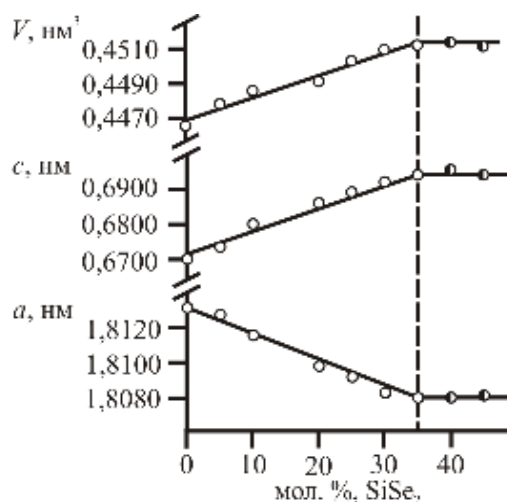


Рис. 3.18. Зміна періодів та об'єму елементарних комірок зразків системи  $TlInSe_2-SiSe_2$  [8]

3.9. Система  $TlInS_2-GeS_2$ 

Результати дослідження системи  $TlInS_2-GeS_2$  [8, 18, 21-22] зображені на рис. 3.19, дифрактограми зразків системи  $TlInS_2-GeS_2$  при 670 К – в Додатку (рис. А.9).

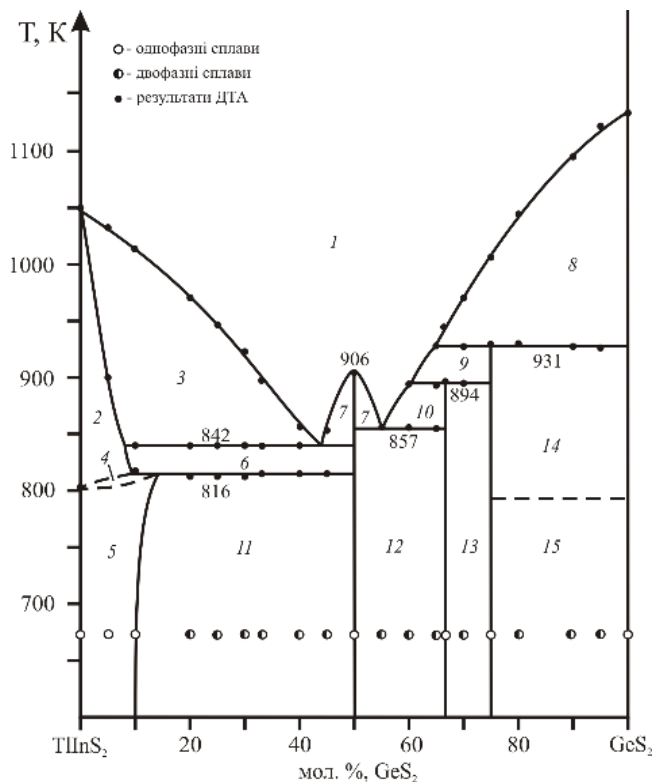


Рис. 3.19. Діаграма стану системи  $TlInS_2-GeS_2$  [8]: 1 – L, 2 –  $\alpha$ , 3 – L+ $\alpha$ , 4 –  $\alpha+\alpha'$ , 5 –  $\alpha'$ , 6 –  $\alpha+TlInGeS_4$ , 7 – L+ $TlInGeS_4$ , 8 – L+ $\beta-GeS_2$ , 9 – L+ $TlInGe_3S_8$ , 10 – L+  $TlInGe_2S_6$ , 11 –  $\alpha'+TlInGeS_4$ , 12 –  $TlInGeS_4+ TlInGe_2S_6$ , 13 –  $TlInGe_2S_6+ TlInGe_3S_8$ , 14 –  $\beta-GeS_2+ TlInGe_3S_8$ , 15 –  $\beta'-GeS_2+TlInGe_3S_8$

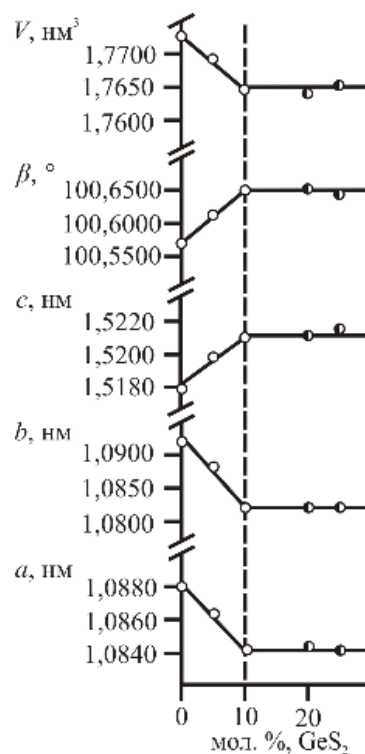


Рис. 3.20. Зміна періодів та об'єму елементарних комірок зразків системи  $TlInS_2-GeS_2$  [8]

У системі має місце утворення трьох тетрарних фаз при співвідношенні компонентів 1:1, 1:2, 1:3. Зокрема, еквімолярна сполука  $TlInGeS_4$  плавиться конгруентно при 906 К. Дві інші –  $TlInGe_3S_8$  і  $TlInGe_2S_6$  утворюються за перитектичними процесами  $L+GeS_2 \rightleftharpoons TlInGe_3S_8$  при 931 К та  $L+TlInGe_3S_8 \rightleftharpoons TlInGe_2S_6$  при 894 К. Горизонталі представлені евтектичні реакції  $L \rightleftharpoons \alpha+TlInGeS_4$  при 842 К та  $L \rightleftharpoons TlInGeS_4+TlInGe_2S_6$  при 857 К (вміст бінарного сульфідів в евтектичних точках 45 та 55 мол. %). Поліморфізм у  $TlInS_2$  викликає появу у системі перитектоїдної взаємодії  $\alpha+TlInGeS_4 \rightleftharpoons \alpha'$  (координати

нонваріантної точки 13 мол. %  $GeS_2$  при 816 К). Наявність фазового переходу в германій диселеніді не зафіксовано на термограмах, однак це підтверджено даними рентгенівського СВ (перехід в інтервалі 743-843 К (рис. А.10 Додатку) [14, 20]). На основі НТ-модифікації тернарної сполуки  $TlInS_2$  (ПГ  $C2/c$ ) при 670 К межа твердого розчину знаходиться на 10 мол. %  $GeS_2$  (рис. 3.20).

На цьому перерізі виявлено згідно [14, 18-22.] ще дві тетрарні фази: при вмісті  $GeS_2$  33,3 мол. %, що відповідає сполуці  $Tl_2In_2GeS_6$ , та інша  $\sim Tl_2In_2Ge_3S_{10}$  при вмісті 60 мол. %  $GeS_2$ . Дифрактограми сполук системи наведені на рис. 3.21.

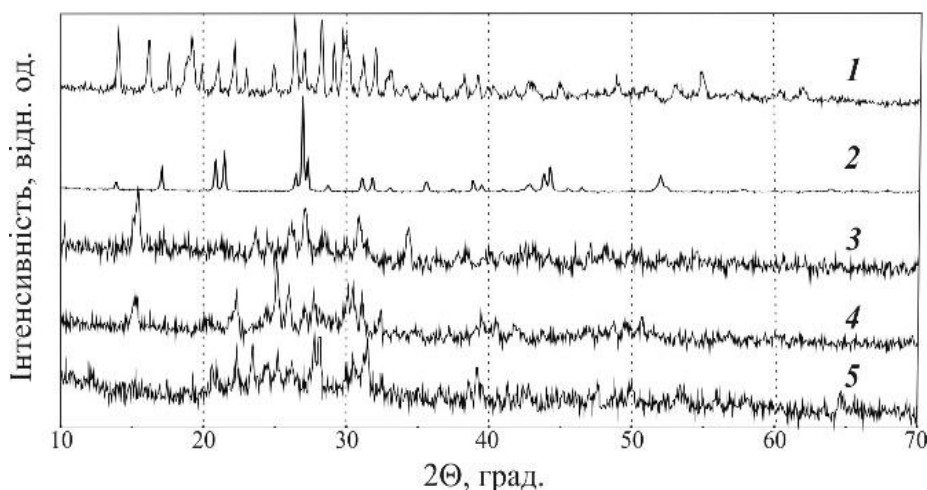


Рис. 3.21. Дифрактограми сполук системи  $TlInS_2-GeS_2$  [14]:

1 –  $TlInGe_3S_8$ ; 2 –  $TlInGe_2S_6$ ; 3 –  $\sim Tl_2In_2Ge_3S_{10}$ ; 4 –  $TlInGeS_4$ ; 5 –  $Tl_2In_2GeS_6$

Сполука  $TlInGeS_4$  згідно даних [1] кристалізується в просторовій групі  $Pbnm$ . Згідно ж [4], вона є диморфна. Її високотемпературна модифікація кристалізується в кубічній структурі (ПГ  $Pa\bar{3}$ ), а низькотемпературна – у ромбічній (ПГ  $Pnma$ ). Тому фазову діаграму стану системи  $TlInS_2-GeS_2$  уточнювали ще раз. В інтервалі 30-60 мол. %  $GeS_2$  встановлено, що виявлені сполуки  $Tl_2In_2GeS_6$ , і  $Tl_2In_2Ge_3S_{10}$  утворюються інконгруентно за перитектичними реакціями  $L+\alpha \rightleftharpoons Tl_2In_2GeS_6$  та  $L+TlInGe_2S_6 \rightleftharpoons Tl_2In_2Ge_3S_{10}$  при 842 та 857 К відповідно (рис. 3.22), а евтектичні процеси між  $TlInGeS_4$  та новими сполуками відбуваються при 825 і 845 К. Три інші сполуки ( $TlInGeS_4$ ,  $TlInGe_3S_8$  і  $TlInGe_2S_6$ ) утворюються аналогічно рис. 3.19. На перетині  $TlInS_2-GeS_2$  квазіпотрійної системи  $Tl_2S-In_2S_3-GeS_2$  виявлено найбільше нових тетрарних сполук.

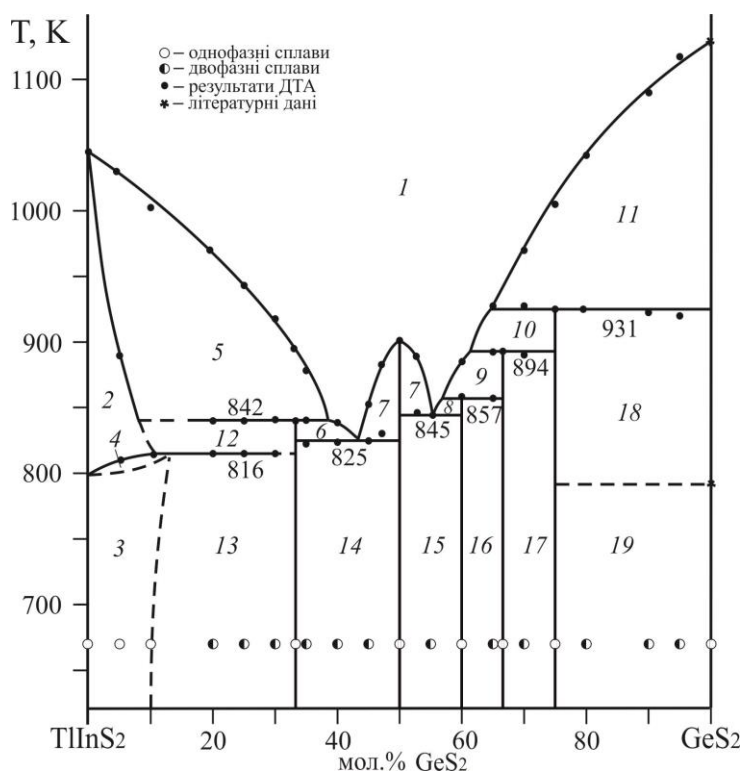


Рис. 3.22. Діаграма стану системи  $TlInS_2-GeS_2$  [14]: 1 – L, 2 –  $\alpha$ , 3 –  $\alpha'$ , 4 –  $\alpha+\alpha'$ , 5 –  $L+\alpha$ , 6 –  $L+Tl_2In_2GeS_6$ , 7 –  $L+TlInGeS_4$ , 8 –  $L+Tl_2In_2Ge_3S_{10}$ , 9 –  $L+TlInGe_2S_6$ , 10 –  $L+TlInGe_3S_8$ , 11 –  $L+\beta-GeS_2$ , 12 –  $\alpha'+Tl_2In_2GeS_6$ , 13 –  $\alpha'+Tl_2In_2GeS_6$ , 14 –  $Tl_2In_2GeS_6+TlInGeS_4$ , 15 –  $TlInGeS_4+Tl_2In_2Ge_3S_{10}$ , 16 –  $Tl_2In_2Ge_3S_{10}+TlInGe_2S_6$ , 17 –  $TlInGe_2S_6+TlInGe_3S_8$ , 18 –  $TlInGe_3S_8+\beta-GeS_2$ , 19 –  $TlInGe_3S_8+\beta'-GeS_2$

### 3.10. Система $TlInSe_2-GeSe_2$

Результати робіт [4, 14, 18, 20, 23] щодо діаграми стану системи  $TlInSe_2-GeSe_2$  узгоджуються (рис. 3.23). Характер формування сполук з вмістом 50 та 66,7 мол. %  $GeSe_2$  також збігається. Сполука  $TlInGe_2Se_6$  конгруентно плавиться при  $\sim 910$  К. Друга сполука  $TlInGeSe_4$  утворюється за перитектичною реакцією  $L+TlInGe_2Se_6 \rightleftharpoons TlInGeSe_4$  при  $\sim 876$  К. Евтектичні взаємодії  $L \rightleftharpoons \alpha+TlInGeSe_4$  і  $L \rightleftharpoons TlInGe_2Se_6+GeSe_2$  відбуваються при 868 і 883 К і 47 та 77 мол. %  $GeSe_2$ . На основі  $TlInSe_2$  існує твердий розчин (ПГ  $I4/m\bar{3}m$ ), протяжність якого при температурі відпалу (670 К) становить 25 мол. %  $GeSe_2$  (рис. 3.24).

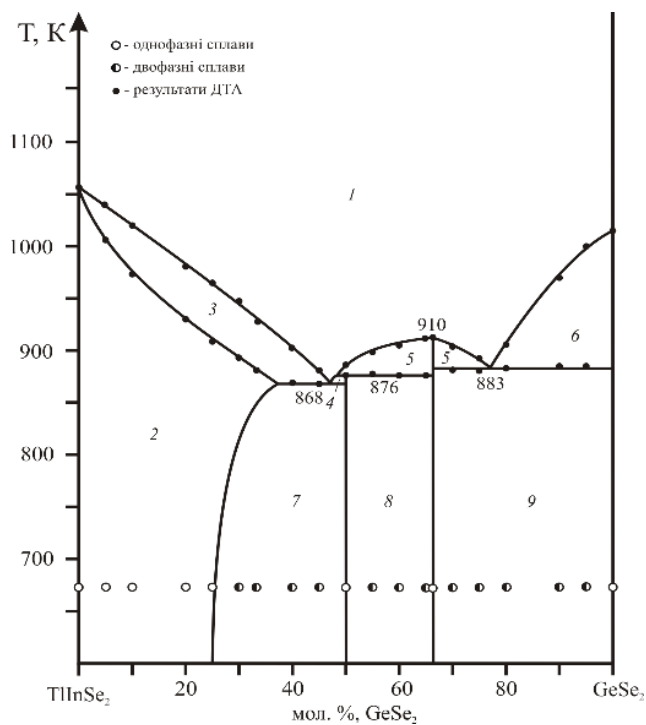


Рис. 3.23. Діаграма стану системи  $TlInSe_2-GeSe_2$  [8]:  
 1 – L, 2 –  $\alpha$ , 3 – L+ $\alpha$ , 4 – L+ $TlInGeSe_4$ , 5 – L+ $TlInGe_2Se_6$ ,  
 6 – L+ $GeSe_2$ , 7 –  $\alpha$ + $TlInGeSe_4$ ,  
 8 –  $TlInGeSe_4+TlInGe_2Se_6$ , 9 –  $TlInGe_2Se_6+GeSe_2$

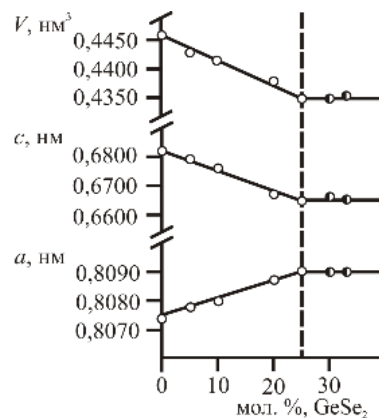


Рис. 3.24. Зміна періодів та об'єму елементарних комірок зразків системи  $TlInSe_2-GeSe_2$  [8]

### 3.11. Система $TlInS_2-SnS_2$

Діаграма стану системи  $TlInS_2-SnS_2$  подана на рис. 3.25 [8, 9, 18-20]. У системі інконгруентно утворюється тетрарна сполука  $TlInSn_3S_8$  при 988 К за перитектичним процесом  $L+SnS_2 \rightleftharpoons TlInSn_3S_8$ . Також в інтервалі 0-52 мол. %  $SnS_2$  присутня значна область твердих розчинів, протяжність якої при 670 К визначено за зміною періодів елементарної гексагональної комірки (ПГ С2/с) (рис. 3.26). Типові дифрактограми сплавів системи  $TlInS_2-SnS_2$  наведено в Додатку на рис. А.11. При утворенні  $\alpha'$ -твердого розчину між ізоструктурними  $TlInSnS_4$  та НТ-модифікацією  $TlInS_2$  спостерігається максимум при 1030 К. На основі ВТ-модифікації  $TlInS_2$  існує  $\alpha$ -твердий розчин. Між  $\alpha$ - і  $\alpha'$ -твердими розчинами та  $\alpha'$ - і  $TlInSn_3S_8$  існують евтектичні взаємодії:  $L \rightleftharpoons \alpha + \alpha'$ ,

$L \rightleftharpoons \alpha' + TlInSn_3S_8$  з координатами: 19 мол. %  $SnS_2$  та 72 мол. %  $SnS_2$  при 987 К і 973 К відповідно.

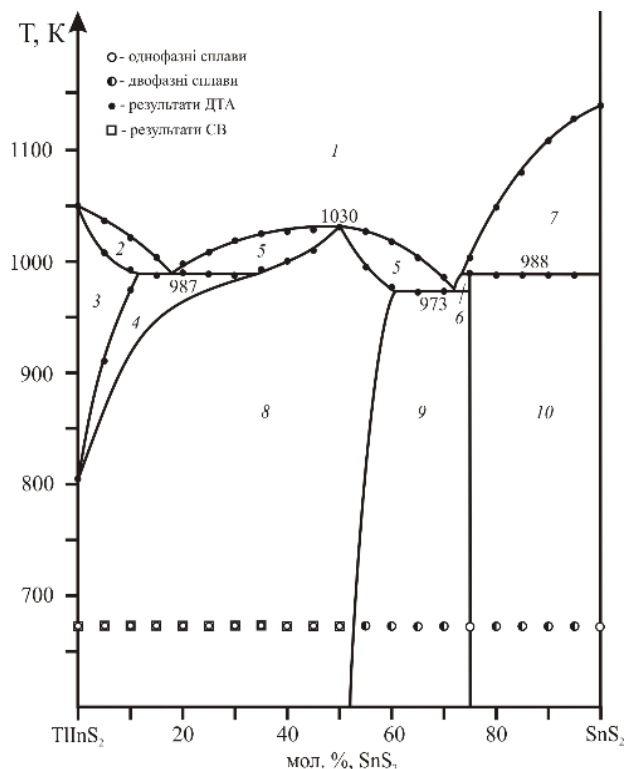


Рис. 3.25. Діаграма стану системи  $TlInS_2-SnS_2$  [8]:

- 1 – L, 2 –  $L + \alpha$ , 3 –  $\alpha$ , 4 –  $\alpha + \alpha'$ , 5 –  $L + \alpha'$ ,  
 6 –  $L + TlInSn_3S_8$ , 7 –  $L + SnS_2$ , 8 –  $\alpha'$ , 9 –  $\alpha' + TlInSn_3S_8$ ,  
 10 –  $TlInSn_3S_8 + SnS_2$

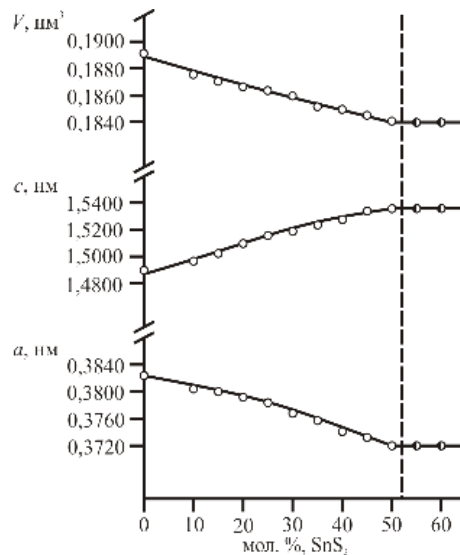


Рис. 3.26. Зміна періодів елементарної комірки твердих розчинів у системі  $TlInS_2-SnS_2$  при 670 К [8]

Фазовий перехід для  $TlInS_2$ , зафіксований на термограмі при 805 К, підтвержений даними рентгенівського СВ (рис. А.10 Додатку).

### 3.12. Система $TlInSe_2-SnSe_2$

Фазові рівноваги на перерізі  $TlInSe_2-SnSe_2$  показано на рис. 3.27 [8, 9, 18, 20, 24]. Діаграма стану евтектичного типу (V тип за Розебомом). Координати евтектичної точки 63 мол. %  $SnSe_2$  та 788 К. На основі вихідної тернарної сполуки  $TlInSe_2$  утворюється  $\alpha$ -твердий розчин (ПГ  $I4/mcm$ ) (рис. 3.29), протяжність якого при 670 К становить 28 мол. %. Про це свідчить рис. 3.28, на

якому показано зміну періодів елементарної комірки  $\alpha$ -твердого розчину. Дифрактограми зразків системи  $TlInSe_2-SnSe_2$  представлені на рис. А.12 Додатку; в межах складів 25-95 мол. %  $SnSe_2$  усі сплави є двофазними.

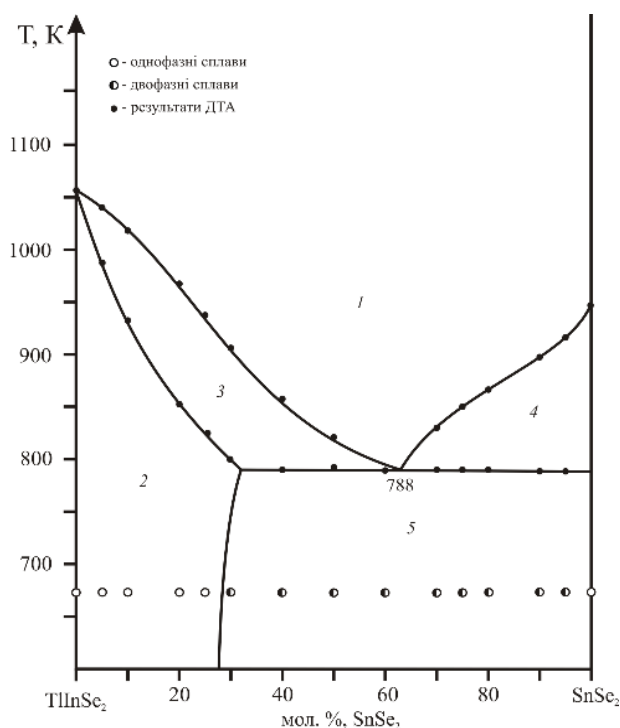


Рис. 3.27. Діаграма стану системи  $TlInSe_2-SnSe_2$  [8, 24]:  
1 – L, 2 –  $\alpha$ , 3 – L+ $\alpha$ , 4 – L+ $SnSe_2$ , 5 –  $\alpha$ +  $SnSe_2$

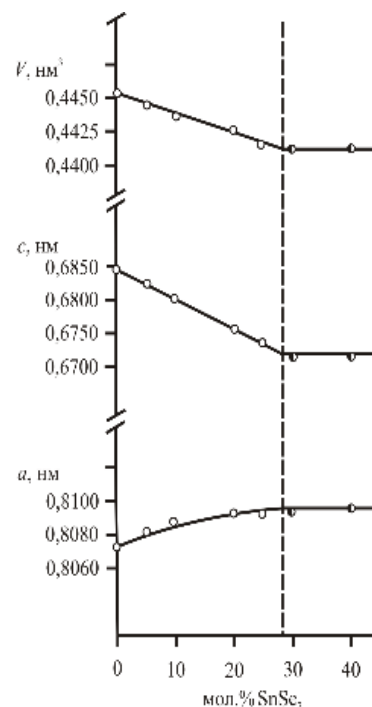


Рис. 3.28. Зміна періодів та об'єму елементарних комірок зразків системи  $TlInSe_2-SnSe_2$  [8]

Це єдиний переріз квазіпотрійних систем  $Tl_2X-C^{III}_2X_3-D^{IV}X_2$  ( $C^{III} - Ga, In; D^{IV} - Ge, Sn; X - S, Se$ ), де не виявлено тетраарних сполук.

### 3.13. Особливості фізико-хімічної взаємодії у системах $TlC^{III}X_2-D^{IV}X_2$ ( $C^{III} - Ga, In; D^{IV} - Ge, Sn; X - S, Se$ )

Особливою рисою досліджених систем  $TlC^{III}X_2-D^{IV}X_2$  є реалізація тетраарних сполук, за винятком системи  $TlInSe_2-SnSe_2$ . Для п'яти систем  $TlGaSe_2-\{Si, Ge, Sn\}Se_2$  та  $TlInS_2-SiS_2$  встановлено існування трьох, а в системі  $TlInS_2-GeS_2$  – п'яти тетраарних сполук. Оскільки вказані системи досліджувалися на предмет утворення тетраарних сполук, то діаграми стану  $TlC^{III}X_2-D^{IV}X_2$  можна



систематизувати наступним чином: без утворення тетрарних сполук, з утворенням однієї, двох та більше тетрарних сполук. Реалізацію тетрарних сполук на цих перетинах ілюструє діаграма на рис. 3.29. Як видно, в усіх системах за винятком  $TlInSe_2-SnSe_2$ , утворюються тетрарні сполуки, а їх найбільша кількість знайдена у системах  $TlGaSe_2-\{Si, Ge, Sn\}Se_2$  та  $TlInS_2-GeS_2$ . На рисунку також зображено протяжність твердих розчинів на основі тернарного компонента  $TlC^{III}X_2$ . Крім того, утворення більшої кількості проміжних сполук звужує область обмежених твердих розчинів.

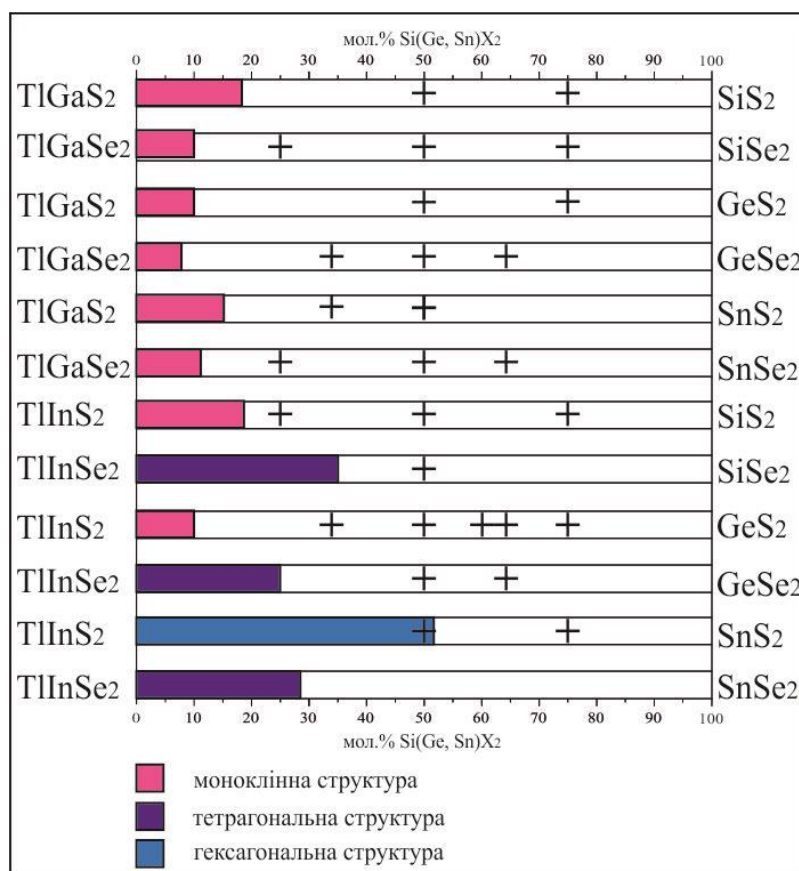


Рис. 3.29. Реалізація тетрарних сполук та протяжність твердих розчинів у системах  $TlC^{III}X_2-D^{IV}X_2$  при 670 К

Як відомо, у двокомпонентних системах можуть бути тверді розчини включення, віднімання чи заміщення. Більш складним є характер взаємодії компонентів у межах існування твердих розчинів у трикомпонентних системах. В них відбувається реалізація паралельно декількох механізмів утворення твердих розчинів. При взаємному заміщенні твердий розчин простягається

вздовж ізоконцентрати третього компоненту, що дозволяє передбачити характер зміни періодів ґратки в залежності від розміру атомів компонентів, що взаємно заміщуються. Але паралельно можливе і віднімання (включення) атомів одного з компонентів, і в такому випадку в системі буде проходити два конкуруючих чи взаємо-доповнюючих процеси – заміщення і віднімання (включення) (рис. 3.29). Комбінуючи конкуруючі і доповнюючі процеси є змога досягти як збільшення, так і зменшення протяжності твердих розчинів на основі сполук з цікавими властивостями.

На прикладі чотирикомпонентних систем перспективним є дослідження можливих варіантів і передбачення результату взаємодії компонентів за участі ще більшої кількості паралельних процесів. В наших дослідженнях, для пошуку нових матеріалів, вибрали системи  $\text{TlC}^{\text{III}}\text{X}_2\text{-D}^{\text{IV}}\text{X}_2$ , в яких проходить два процеси утворення твердих розчинів – віднімання та заміщення за механізмом  $\text{Tl}_{1-x}\{\text{Ga, In}\}_{1-x}\{\text{Si, Ge, Sn}\}_x\{\text{S, Se}\}_2$ . У результаті такого гетеровалентного заміщення атомів Талію та Галію чи Індію на атоми  $\text{D}^{\text{IV}}$  проходить процес віднімання атомів Талію, що призводить до зменшення параметрів елементарної комірки в межах існування твердого розчину, та паралельний процес заміщення атомів  $\text{C}^{\text{III}}$  на атоми  $\text{D}^{\text{IV}}$ , де зміна параметрів кристалічної ґратки буде залежати від розміру атомів, що взаємно заміщуються. В нашому виборі систем, слід враховувати і те, що сполуки типу  $\text{TlC}^{\text{III}}\text{X}_2$  мають різну кристалічну структуру, а халькогеніди елементів  $\text{D}^{\text{IV}}$  різні розміри. Отже, кристалохімічний і розмірний критерії є прогнозуючими для передбачення розчинності.

---

### Список літератури:

1. Nakamura Y., Nakai I., Nagashima K. Preparation and characterization of the quaternary chalcogenides  $\text{Tl-III-IV-S}_4$  (III=Al, Ga, In; IV=Si, Ge). *Mater. Res. Bull.*, 1984, **19**(5), 563-570. [https://doi.org/10.1016/0025-5408\(84\)90123-5](https://doi.org/10.1016/0025-5408(84)90123-5)
2. Nakamura Y., Aruga A., Nakai I. The crystal structure of a new thiosilicate of thallium,  $\text{TlInSiS}_4$ . *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 1984, **57**(7), 1718-1722. <https://doi.org/10.1246/bcsj.57.1718>

3. Kumari A., Vidyasagar K. Solid-state synthesis, structural variants and transformation of three-dimensional sulfides,  $AGaSnS_4$  ( $A=Na, K, Rb, Cs, Tl$ ) and  $Na_{1.263}Ga_{1.263}Sn_{0.737}S_4$ . *J. Sol. State. Chem.*, 2007, **180**(7), 2013-2019. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2007.04.017>
4. Yohannan J.P., Vidyasagar K. Syntheses, structural variants and characterization of  $AlnM'S_4$  ( $A=alkali\ metals, Tl; M' = Ge, Sn$ ) compounds; facile ion-exchange reactions of layered  $NaInSnS_4$  and  $KInSnS_4$  compounds. *J. Sol. State. Chem.*, 2016, **238**, 291-302. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2016.03.045>
5. Friedrich D., Byun H. R., Hao S., Patel S., Wolverton C., Jang J. I., Kanatzidis M. G. Layered and Cubic Semiconductors  $AGaM Q_4$  ( $A^+ = K^+, Rb^+, Cs^+, Tl^+; M^{4+} = Ge^{4+}, Sn^{4+}; Q^{2-} = S^{2-}, Se^{2-}$ ) and High Third-Harmonic Generation. *J. Am. Chem. Soc.*, 2020, **142**(41), 17730-17742. <https://doi/10.1021/jacs.0c08638>
6. Мозолюк М.Ю., Тиха І.В., Савчук Г.М., Піскач Л.В., Парасюк О.В., Олексеюк І.Д. Фізико-хімічна взаємодія на перерізах  $TlGaX_2-SiX_2$  ( $X - S, Se$ ). *Матеріали II всеукр. наук.-практ. Конф. молодих вчених та студентів «Фізика і хімія твердого тіла: стан, досягнення і перспективи»*. Луцький нац. техн. ун-т. – Луцьк, 19-20 жовтня 2012 р., 128-130.
7. Mozolyuk M.Y., Piskach L.V., Olekseyuk I.D., Parasyuk O.V. The  $TlGaS_2-GeS_2$  system. *XI International conference on crystal chemistry of intermetallic compounds, Abstract, L'viv, May 30-June 2, 2010*, P.67.
8. 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: 02.00.01. Ужгород, 2013. 169 с.
9. Піскач Л.В., Олексеюк І.Д., Федорчук А.О., Парасюк О.В. Системи  $A^I C^{III} X_2 - D^{IV} X_2$  та кристалічна структура проміжних фаз ( $A^I - Cu, Ag, Tl; C^{III} - Ga, In; D^{IV} - Si, Ge, Sn; X - S, Se$ ). *Релаксаційні, нелінійні й акустооптичні процеси та матеріали, РНАОПМ'2014: матеріали VII міжнар. наук. конф.*, Луцьк, 8-12 червня 2014, 214-218.
10. Bletskan D.I. Phase equilibrium in the system  $A^{IV}B^{VI}$ . Part II. Systems germanium-chalcogen. *J. Ovonic Res.*, 2005, **1**(5), 53-60. <https://doi.org/10.1002/chin.200630245>
11. Цісар О.В., Піскач Л.В., Федорчук А.О., Олексеюк І.Д., Парасюк О.В. Система  $Tl_2S-GeS_2-Ga_2S_3$  при 520 К. *Релаксаційні, нелінійні й акустооптичні процеси та матеріали, РНАОПМ'2016: матеріали VIII міжнар. наук. конф.*, Луцьк 1-4 червня 2016 р., 183-185.
12. Tsisar O.V., Piskach L.V., Fedorchuk A.O., Olekseyuk I.D., Kotur V.Ya., Babizhetskyy V.S., Parasyuk O.V. Phase equilibria and glass formation in the

$Tl_2S-Ga_2S_3-GeS_2$  system. XIII International conference on crystal chemistry of intermetallic compounds, Lviv, September 25–29, 2016, 63.

13. Цісар О.В., Бабіжецький В.С., Левицький В.О., Піскач Л.В., Парасюк О.В., Олексеюк І.Д., Мозолюк М.Ю. Фазові рівноваги в системі  $Tl_2S-Ga_2S_3-GeS_2$ . *Наук. вісн. Ужгород. ун-ту (Сер. Хімія)*, 2017, **38**(2), 26-31.
14. Цісар О.В. Системи  $Tl_2X-C^{III}_2X_3-D^{IV}X_2$  ( $C^{III} - Ga, In; D^{IV} - Ge, Sn; X - S, Se$ ): фазові рівноваги, склоутворення та властивості проміжних фаз: дис... канд. хім. наук: 02.00.01. Ужгород, 2018. 144 с.
15. Мозолюк М.Ю., Піскач Л.В., Олексеюк І.Д., Парасюк О.В. Система  $TiGaSe_2-GeSe_2$ . *Релаксаційні, нелінійні й акустооптичні процеси та матеріали, РНАОПМ'2010: матеріали V міжнарод. наук. конф.*, Луцьк, 1-5 червня 2010 р., 161-162.
16. Цісар О.В., Олексеюк І.Д., Піскач Л.В. Фазові рівноваги та склоутворення в системі  $Tl_2Se-Ga_2Se_3-GeSe_2$ . IX Всеукраїнська наукова конференція студентів та аспірантів "Хімічні Каразинські читання - 2017", Харків, 18–20 квітня 2017 р, 39-40.
17. Tsisar O.V., Piskach L.V., Marushko L.P., Kadykalo E.M., Myronchuk G.L., Makhnovetz A., Denysyuk M., Reshakd A.H., El-Naggar A.M., Albassamg A.A., Kityk I.V. Optical features of novel semiconducting crystals  $Tl_{1-x}Ga_{1-x}Sn_xSe_2$  ( $x=0.05; 0.1$ ). *Optik*, 2020, **206**, 163572(8 p.). <https://doi.org/10.1016/j.ijleo.2019.163572>
18. Мозолюк М. Ю., Літвінчук М. Б., Шайнюк О. М., Фічук К. С., Піскач Л. В., Парасюк О. В., Олексеюк І. Д. Фазоутворення в системах  $TlInX_2 - D^{IV}X_2$  ( $D^{IV} - Si, Ge, Sn; X - S, Se$ ). II всеукр. наук.-практ. конф. молодих вчених та студентів «Фізика і хімія твердого тіла: стан, досягнення і перспективи», Луцьк, 19-20 жовтня 2012 р., 131-133.
19. Піскач Л.В., Цісар О.В., Мозолюк М.Ю. Системи  $TlInS_2-Si(Ge, Sn)S_2$ . XIX Українська конференція з неорганічної хімії за участю закордонних учених, Одеса, 7-11 вересня 2014 р., 226.
20. Мирончук Г.Л., Кітик І.В., Піскач Л.В., Хижун О.Ю., Федорчук А.О., Замуруєва О.В., Данильчук С.П., Мозолюк М.Ю. Системи  $TlInX_2-D^{IV}X_2$ : фазові рівноваги та оптоелектронні властивості твердих розчинів: монографія. Луцьк : Вежа-Друк, 2016, 148 с.
21. Цісар О.В, Мозолюк М.Ю, Олексеюк І. Д., Піскач Л. В. Взаємодія компонентів у системі  $TlInS_2-GeS_2$  та кристалічна структура талій тіогерманоіндату  $TlInGe_3S_8$ . VIII Міжнародна науково-практична конференція студентів і аспірантів "Молода наука Волині: пріоритети та перспективи досліджень", Луцьк, 14-15 травня 2014 р., 479-481.

22. Цісар О. В., Олексеюк І. Д., Піскач Л. В. Фазові рівноваги в  $Tl_2S-In_2S_3-GeS_2$  при 520 К. *XI Міжнародна науково-практична конференція студентів та аспірантів “Молода наука Волині: пріоритети та перспективи досліджень”*, Луцьк, 16-17 травня 2017 р., 1162-1164.
23. Цісар О., Піскач Л., Бабіжецький В., Левицький В., Котур Б., Марушко Л., Олексеюк І., Парасюк О. Фазові рівноваги в системі  $Tl_2Se-In_2Se_3-GeSe_2$  при 520 К. *Вісн. Львів. ун-ту (Сер. хімічна)*, 2018, **59**(1), 46-52.  
<https://doi.org/10.30970/vch.5901.046>
24. Mozolyuk M.Yu., Piskach L.V., Fedorchuk A.O., Kityk I.V., Olekseyuk I.D., Parasyuk O.V. Phase diagram of the quasi-binary system  $TlInSe_2-SnSe_2$ . *J. Alloys Comp.*, 2011, **509**(6), 2693-2696. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2010.11.112>

## РОЗДІЛ 4. ІЗОТЕРМІЧНІ ПЕРЕРІЗИ СИСТЕМ $Tl_2X-C^{III}_2X_3-D^{IV}X_2$ ( $C^{III} - Ga, In; D^{IV} - Ge, Sn; X - S, Se$ ) ПРИ 520 К

### 4.1. Система $Tl_2S-Ga_2S_3-GeS_2$

Ізотермічний переріз квазіпотрійної системи  $Tl_2S-Ga_2S_3-GeS_2$  при 520 К представлений на рис. 4.1 [1-4]. Рентгенофазовий аналіз показав присутність тернарних сполук:  $Tl_4GeS_4$ ,  $Tl_2GeS_3$ ,  $Tl_2Ge_2S_5$ ,  $Tl_7Ga_3S_8$ ,  $TlGaSe_2$ ,  $Tl_2Ga_{20}S_{31}$ . Підтверджено існування тетрарних сполук:  $TlGaGeS_4$  і  $TlGaGe_3S_8$ .

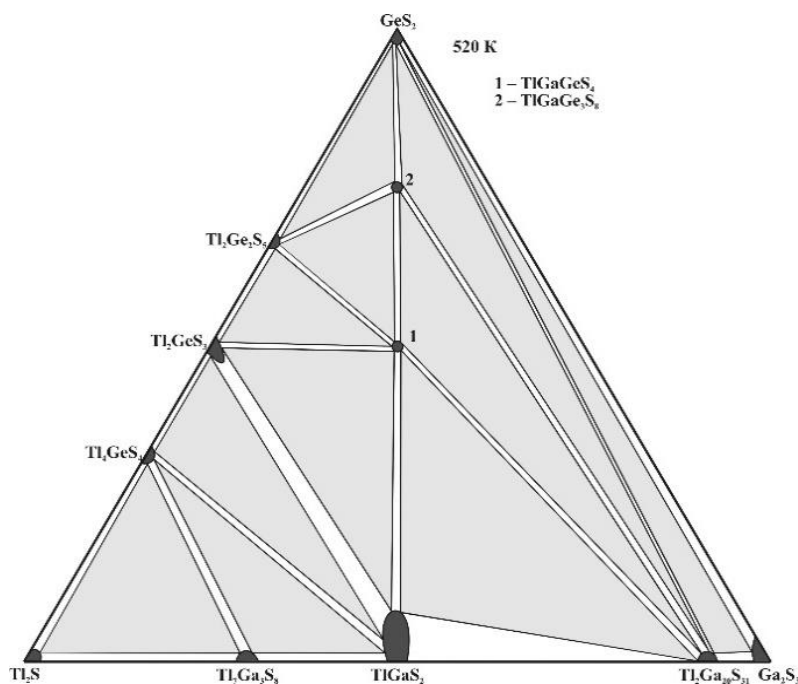


Рис. 4.1. Ізотермічний переріз системи  $Tl_2S-Ga_2S_3-GeS_2$  при 520 К [4]

Двофазні рівноваги системи розділяють площину трикутника Гіббса на одинадцять трифазних полів. Область гомогенності на основі сполуки  $TlGaS_2$  має найбільшу протяжність по квазібінарному перерізу  $TlGaS_2-GeS_2$ . Розчинність на основі інших компонентів системи є незначною.

В цій квазіпотрійній системі окрім політермічного перерізу  $TlGaS_2-GeS_2$  (рис. 3.7) також побудований переріз  $TlGaS_2-Tl_2GeS_3$  (рис. 4.2) [4], який є

діаграмою стану евтектичного типу (V тип класифікації Розебома). Нижче ліквідуса кристалізуються  $\alpha$ - та  $\beta$ -тверді розчини на основі  $Tl_2GeS_3$  і  $TlGaS_2$ . Зразки складів 3, 5, 88 мол. %  $Tl_2GeS_3$  згідно даних МСА є однофазними при 520 К. Солідус представлений кривими, що відділяють граничні тверді розчини

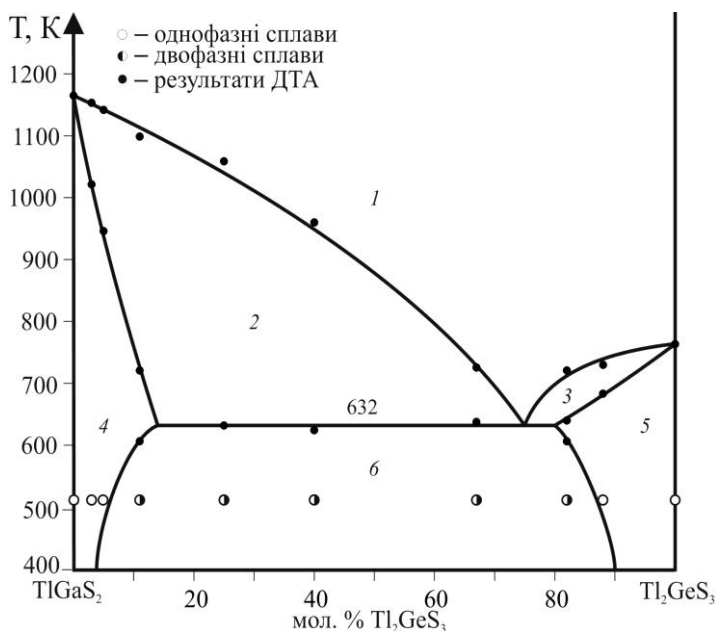


Рис. 4.2. Діаграма стану системи  $TlGaS_2-Tl_2GeS_3$ : 1 – L; 2 –  $L+\alpha$ ; 3 –  $L+\beta$ ; 4 –  $\alpha$ ; 5 –  $\beta$ ; 6 –  $\alpha+\beta$

на основі компонентів перерізу вище температури нонваріантного процесу, та евтектичною лінією процесу  $L \leftrightarrow \alpha + \beta$ . Координати евтектичної точки 75 мол. %  $Tl_2GeS_3$  при 632 К.

Область гомогенності на основі  $Tl_2GeS_3$  становить 13 мол. %  $TlGaS_2$ , а на основі  $TlGaS_2$  – 5 мол. %  $Tl_2GeS_3$  при 520 К.

#### 4.2. Система $Tl_2Se-Ga_2Se_3-GeSe_2$

За результатами рентгенофазового аналізу зразків системи  $Tl_2Se-Ga_2Se_3-GeSe_2$  [4, 5] побудовано ізотермічний переріз (рис. 4.3). В системі при 520 К існують чотири тернарні селеніди ( $Tl_4GeSe_4$ ,  $Tl_2GeSe_3$ ,  $Tl_2Ge_2Se_5$ ,  $TlGaSe_2$ ).

Кількість фазових полів у системі доволі значна, оскільки концентраційний трикутник містить чотири тетрарні сполуки. Три з них утворюються на перерізі  $TlGaSe_2-GeSe_2$  ( $Tl_2Ga_2GeSe_6$ ,  $TlGaGeSe_4$ ,  $TlGaGe_2Se_6$ ). Всередині концентраційного трикутника в області  $Tl_2Se-Tl_4GeSe_4-TlGaSe_2$  поблизу сполуки  $Tl_4GeSe_4$  знайдена ще одна тетрарна фаза приблизного складу  $Tl_7GaGeSe_7$  (рис. 4.3, 4.4). Ізотермічний переріз характеризується незначною

розчинністю на основі бінарних сполук  $Tl_2Se$  і  $GeSe_2$ , тернарних сполук системи  $Tl_2Se-GeSe_2$  та усіх тетрарних фаз. Більшими областями гомогенності характеризуються фази  $TlGaSe_2$  і  $Ga_2Se_3$ .

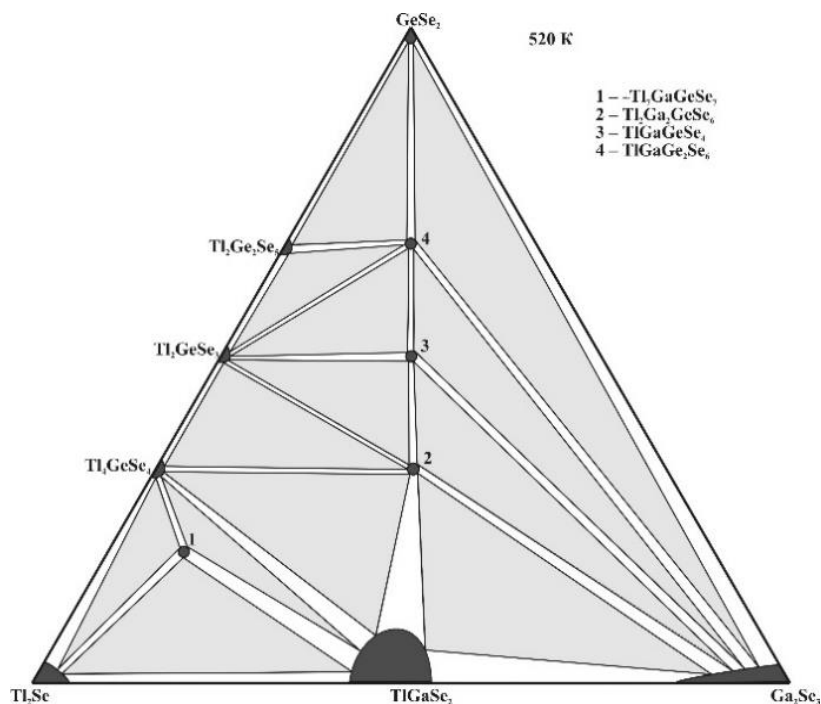


Рис. 4.3. Ізотермічний переріз системи  $Tl_2Se-Ga_2Se_3-GeSe_2$  при 520 К [4]

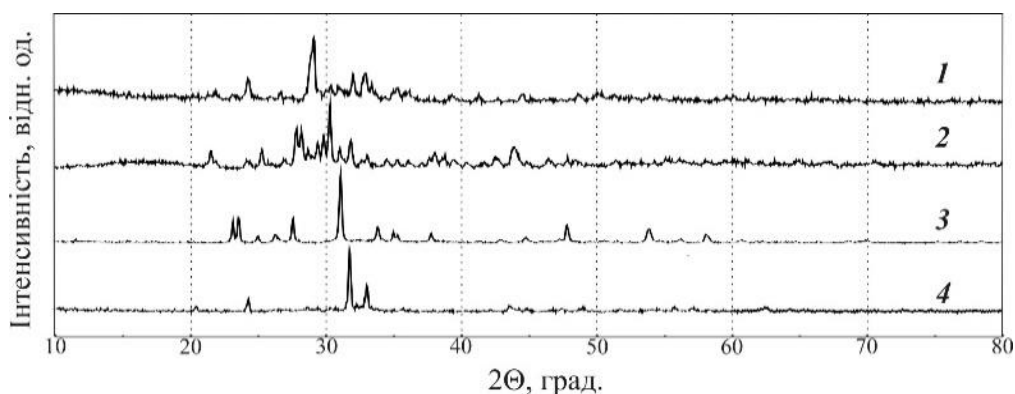


Рис. 4.4. Дифрактограми сполук системи  $Tl_2Se-Ga_2Se_3-GeSe_2$ :  
 1 –  $\sim Tl_7GaGeSe_7$ , 2 –  $Tl_4Ga_4GeSe_4$ , 3 –  $TlGaGeSe_2$ , 4 –  $Tl_2Se$  [4]

Фотографії поверхні сколу зразка складу  $Tl_2Ga_2GeSe_6$  перпендикулярно та паралельно площині спайності показані на рис. 4.5, а сполуки  $Tl_7GaGeSe_7$  – на рис. 4.6. Склади обох сполук були підтверджені за допомогою результатів EDX.



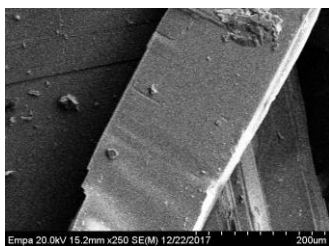


Рис. 4.5. Фотографії поверхні сплаву  $Tl_2Ga_2GeSe_6$  перпендикулярно (ліва) та паралельно (права) площини спайності [4]

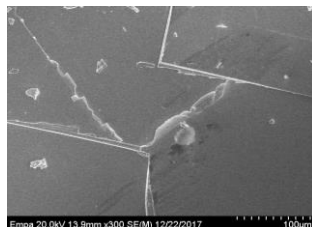


Рис. 4.6. Фотографії поверхні сплаву  $Tl_7GaGeSe_7$  перпендикулярно (ліва) та паралельно (права) площини спайності [4]

### 4.3. Система $Tl_2S-Ga_2S_3-SnS_2$

Ізотермічний переріз системи  $Tl_2S-Ga_2S_3-SnS_2$  при 520 К представлений на рис. 4.7 [4].

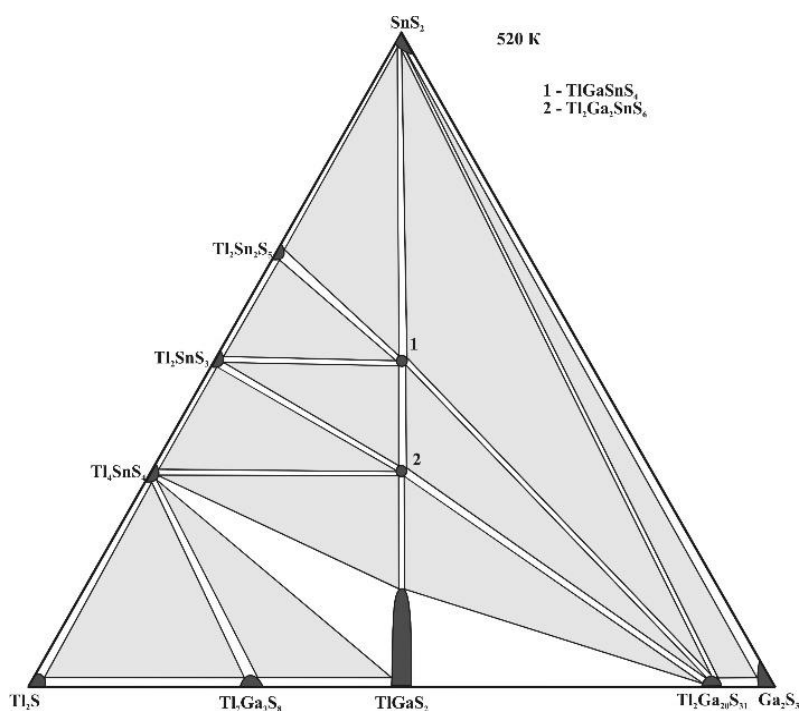


Рис. 4.7. Ізотермічний переріз системи  $Tl_2S-Ga_2S_3-SnS_2$  при 520 К [4]

Рентгенофазовий аналіз показав присутність бінарних компонентів і тернарних фаз  $Tl_4SnS_4$ ,  $Tl_2SnS_3$ ,  $Tl_2Sn_2S_5$ ,  $Tl_7Ga_3S_8$ ,  $TlGaS_2$ ,  $Tl_2Ga_{20}S_{31}$ . Також у

системі існують тетравні сполуки на квазібінарному перерізі  $TlGaS_2-SnS_2$  із вмістом 33,3 і 50 мол. %  $SnS_2$ , що відповідає сполукам:  $TlGaSnS_4, Tl_2Ga_2SnS_6$ . Як і в аналогічній германієвмісній системі  $Ga_2S_3$  відсікається рядом рівноваг від сполуки  $Tl_2Ga_{20}S_{31}$ .

Визначено розташування 11 трифазних полів. Ідентифіковано 21 двофазну рівновагу. Система характеризується незначною розчинністю на основі бінарних і тернарних сполук, за винятком сполуки  $TlGaS_2$ , для якої межі твердого розчину при температурі відпалу становлять 15 мол. % [4].

#### 4.4. Система $Tl_2Se-Ga_2Se_3-SnSe_2$

Ізотермічний переріз системи  $Tl_2Se-Ga_2Se_3-SnSe_2$  при 520 К наведено на рис. 4.8 [4, 6, 7].

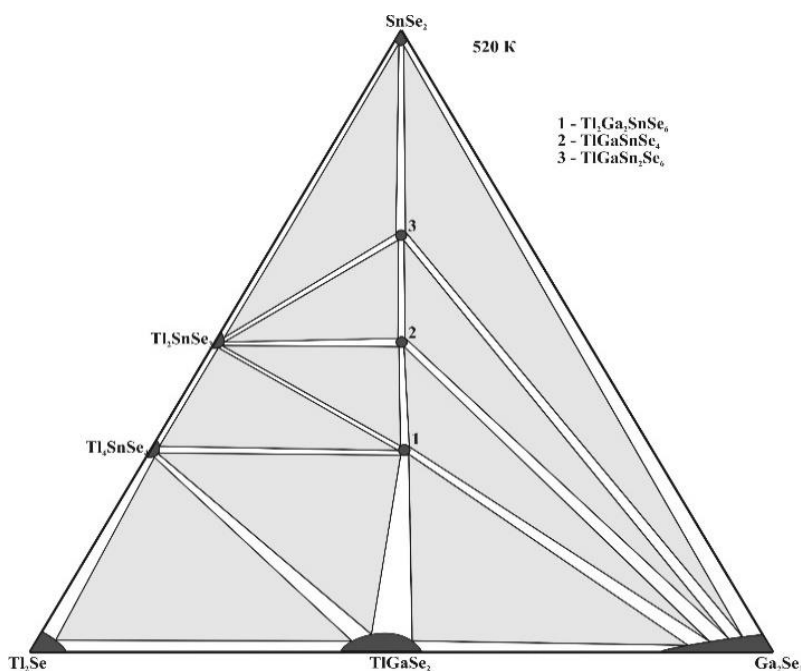


Рис. 4.8. Ізотермічний переріз системи  $Tl_2Se-Ga_2Se_3-SnSe_2$  при 520 К [4, 5, 6]

Підтверджено утворення наступних тернарних сполук:  $Tl_4SnSe_4, Tl_2SnSe_3, TlGaSe_2$ . На перерізі  $TlGaSe_2-SnSe_2$  формуються три тетравні фази. Між

9 однофазними полями лежать 14 областей двофазних рівноваг, які поділяють концентрацій-ний трикутник на 10 полів трифазних рівноваг. Найбільші області твердих розчинів утворюють сполуки  $TlGaSe_2$  і  $Ga_2Se_3$ . Вони витягнуті вздовж системи  $Tl_2Se-Ga_2Se_3$ .

#### 4.5. Система $Tl_2S-In_2S_3-GeS_2$

У квазіпотрійній системі  $Tl_2S-In_2S_3-GeS_2$  в обмежуючих квазібінарних системах при 520 К виявлено наступні сполуки:  $Tl_5InS_4$ ,  $TlInS_2$ ,  $TlIn_3S_5$ ,  $TlIn_5S_8$ ,  $Tl_4GeS_4$ ,  $Tl_2GeS_3$  і  $Tl_2Ge_2S_5$ . В межах концентраційного трикутника Гіббса на перерізі  $TlInS_2-GeS_2$  утворюються п'ять тетрарних сполук:  $Tl_2In_2GeS_6$ ,  $TlInGeS_4$ ,  $\sim Tl_2In_2Ge_3S_{10}$ ,  $TlInGe_2S_6$  та  $TlInGe_3S_8$  [4, 8] на відміну від роботи [9], де повідомляється про утворення трьох сполук ( $TlInGeS_4$ ,  $TlInGe_2S_6$  і  $TlInGe_3S_8$ ). Ізотермічний переріз системи  $Tl_2S-In_2S_3-GeS_2$  представлений на рис. 4.9 [4, 8].

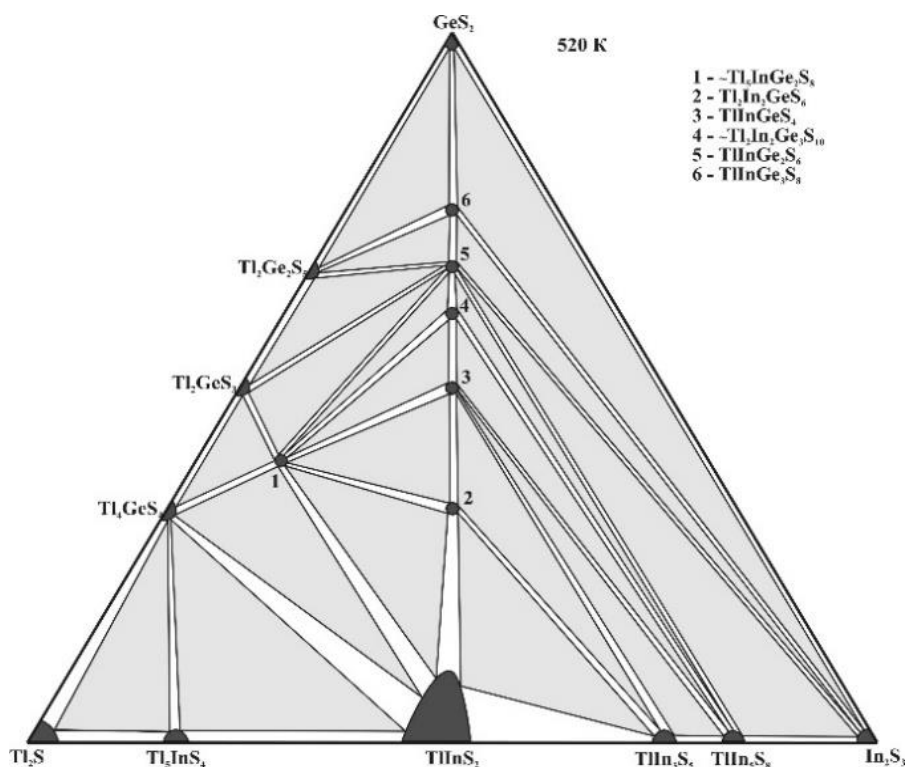


Рис. 4.9. Ізотермічний переріз системи  $Tl_2S-In_2S_3-GeS_2$  при 520 К [4]

Елементний склад сполуки  $Tl_2In_2GeS_6$  був підтверджений методом ЕДРС (РЕММА 102-02): Tl – 18,0 ат. %, In – 18,4 ат. %, Ge – 9,1 ат. %, S – 54,5 ат. %. На рис. 4.10 наведено мікроструктуру зразка, що містить сполуку  $Tl_2In_2GeS_6$ . ЕДРС аналіз засвідчив і його однофазність та кількісне співвідношення атомів, що відповідають складу шихти.

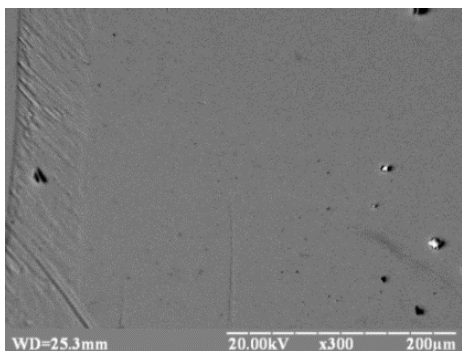


Рис. 4.10. Мікроструктура зразка складу  $Tl_2In_2GeS_6$  [4]

Фаза складу  $\sim Tl_2In_2Ge_3S_{10}$  виявлена при вмісті 60 мол. %  $GeS_2$ . Склади трьох інших сполук, які представлені в роботі [8], підтверджено. Їх дифрактограми наведені на рис. 4.11 (4-9).

Окрім вищевказаних фаз всередині концентраційного трикутника  $Tl_2S-In_2S_3-GeS_2$ , згідно даних РФА, на перерізі  $Tl_2GeS_3-TlInS_2$

формується ще фаза приблизного складу  $\sim Tl_5InGe_2S_8$  (рис. 4.11 (3)). Її найчистіша дифрактограма одержана для сплаву із вмістом 10 мол. %  $In_2S_3$ , 40 мол. %  $GeS_2$  та 50 мол. %  $Tl_2S$ .

Для підтвердження результатів РФА було двічі досліджено сплав цього складу методом ЕДРС з використанням скануючих електронних мікроскопів Hitachi S-4800 та РЕММА-102-02. Результати ЕДРС аналізу зафіксували незначні домішки іншої фази. Мікроструктура зразка, що містить нову сполуку складу  $\sim Tl_5InGe_2S_8$ , наведена на рис. 4.11 (а, б). Елементний склад зразка при першому дослідження (мікроскоп Hitachi S-4800): Tl – 32,1 ат. %, In – 4,9 ат. %, Ge – 12,5 ат. %, S – 50,5 ат. %; при другому (мікроскоп РЕММА-102-02): Tl – 31,7 ат. %, In – 5,5 ат. %, Ge – 12,0 ат. %, S – 50,8 ат. %. Фотографія поверхні сплаву на скануючому електронному мікроскопі (SEM), приведена на рис. 4.12 (б).

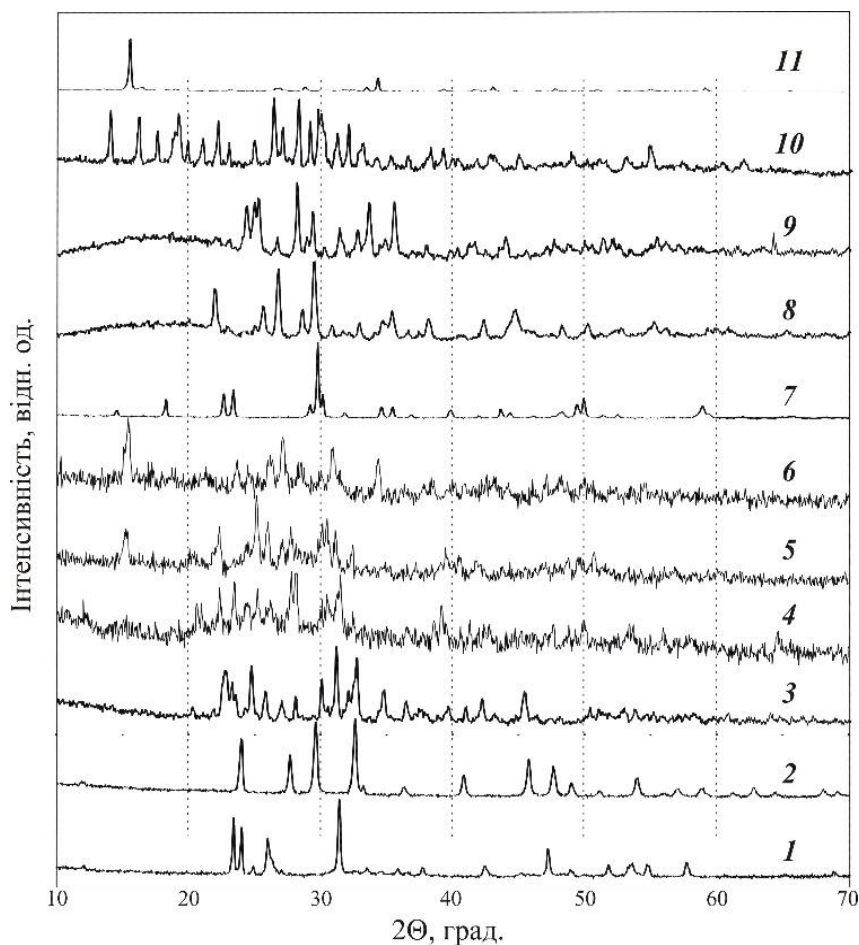


Рис. 4.11. Дифрактограми сполук системи  $Tl_2S-In_2S_3-GeS_2$ :  
1 –  $\alpha-TlInS_2$ ; 2 –  $\beta-TlInS_2$ ; 3 –  $\sim Tl_5InGe_2S_8$ ; 4 –  $Tl_2In_2GeS_6$ ;  
5 –  $TlInGeS_4$ ; 6 –  $\sim Tl_2In_2Ge_3S_{10}$ ; 7 –  $TlInGe_2S_6$ ; 8 –  $Tl_2GeS_3$ ;  
9 –  $Tl_4GeS_4$ ; 10 –  $\sim TlInGe_2S_8$ , 11 –  $GeS_2$  [4]

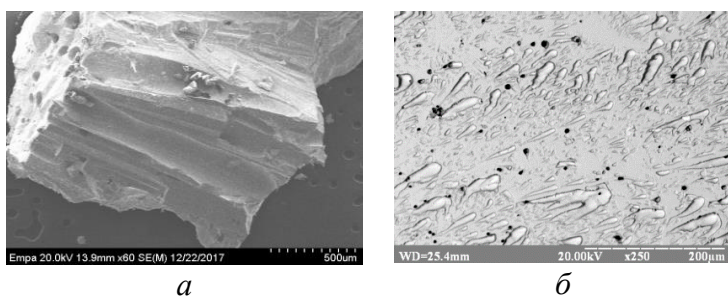


Рис. 4.12. SEM-фотографія поверхні зразка складу  $\sim Tl_5InGe_2S_8$  з використанням скануючих електронних мікроскопів: а) Hitachi S-4800; б) РЕММА-102-02

Отже, в межах концентраційного трикутника Гіббса відбувається утворення шести тетрарних сполук, п'ять з яких виявлені на перерізі  $TlInS_2-GeS_2$  [4, 8-10].

У системі  $Tl_2S-In_2S_3-GeS_2$  виявлено 35 квазібінарних рівноваг, які утворюють 20 полів сумісної кристалізації трьох фаз.  $Tl_5InGe_2S_6$  має рівноваги з

трьома тетрарними і чотирма тернарними сполуками. Значна однофазна область спостерігається лише на основі тернарної сполуки  $TlInS_2$ . Інші сполуки протяжних твердих розчинів не утворюють.

#### 4.6. Система $Tl_2Se-In_2Se_3-GeSe_2$

За результатами дослідження зразків системи  $Tl_2Se-In_2Se_3-GeSe_2$  побудовано ізотермічний переріз при 520 К (рис. 4.13) [4, 11]. В обмежувачих квазіподвійних системах  $Tl_2Se-In_2Se_3$  та  $Tl_2Se-GeSe_2$  при температурі відпалу 520 К підтверджено існування тернарних сполук:  $TlInSe_2$ ,  $TlIn_5Se_8$ ,  $Tl_4GeSe_4$ ,  $Tl_2GeSe_3$  і  $Tl_2Ge_2Se_5$ ; в системі  $In_2Se_3-GeSe_2$  сполук не виявлено. На перерізі  $TlInSe_2-GeSe_2$  існують тетрарні сполуки  $TlInGeSe_4$  і  $TlInGe_2Se_6$  [4, 9-12].

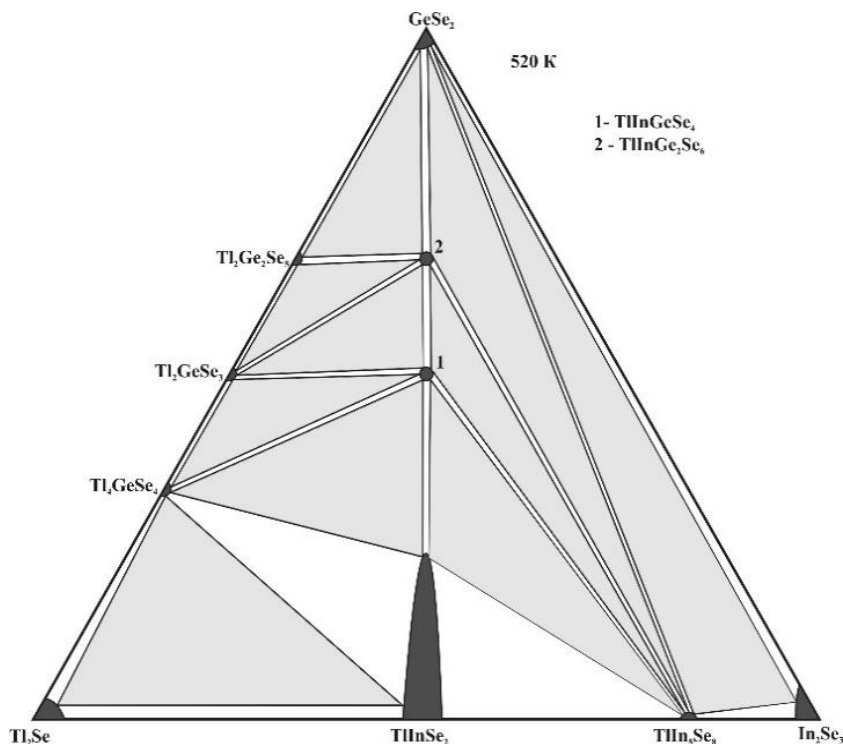


Рис. 4.13. Ізотермічний переріз системи  $Tl_2Se-In_2Se_3-GeSe_2$  при 520 К [4, 11]

Встановлено існування 10 однофазних, 19 двофазних та 10 трифазних полів. Ізотермічний переріз характеризується незначною розчинністю на основі

бінарних ( $Tl_2Se, GeSe_2, In_2Se_3$ ), тернарних ( $Tl_4GeSe_4, Tl_2GeSe_3, Tl_2Ge_2Se_5, TlIn_5Se_8$ ) та тетрарних ( $TlInGeSe_4$  і  $TlInGe_2Se_6$ ) сполук. Область гомогенності на основі сполуки  $TlInSe_2$  має найбільшу протяжність (до 25 мол. %  $GeSe_2$ ) по квазібінарному перерізу  $TlInSe_2-GeSe_2$ .

#### 4.7. Система $Tl_2S-In_2S_3-SnS_2$

За результатами РФА синтезованих зразків у квазіпотрійній системі  $Tl_2S-In_2S_3-SnS_2$  та з врахуванням результатів попередніх досліджень системи  $TlInS_2-SnS_2$  [9, 12] та результатів РФА перерізу  $In_2S_3-SnS_2$  побудовано ізотермічний переріз при 520 К, який наведено на рис. 4.14 [4].

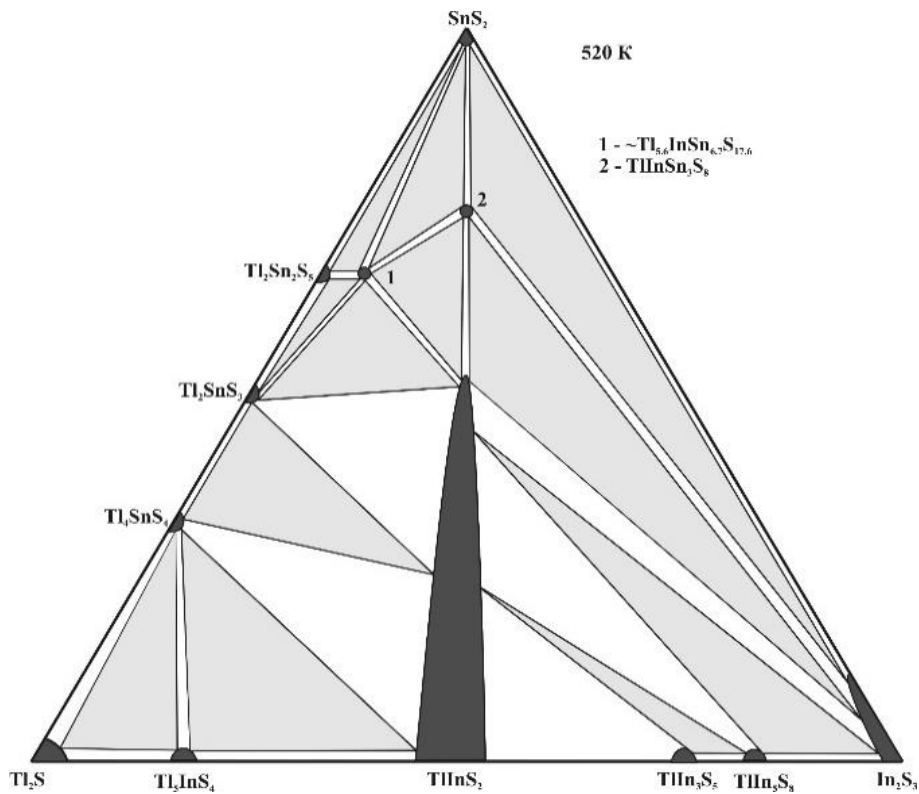


Рис. 4.14. Ізотермічний переріз системи  $Tl_2S-In_2S_3-SnS_2$  при 520 К [4]

Типові дифрактограми сплавів системи  $SnS_2-In_2S_3$  представлено в додатках на рис. А.3. Показано наявність бінарних компонентів і тернарних

сполук на рентгенограмах досліджуваних зразків. В системі утворюється одна тетрарна фаза складу  $TlInSn_3S_8$ , яка знаходиться на квазібінарному перерізі  $TlInS_2-SnS_2$ . Крім того, всередині концентраційного трикутника формується нова фаза приблизного складу  $Tl_{5.6}InSn_{6.7}S_{17.6}$ , що знаходиться в рівновазі з бінарною, тетрарною і трьома тернарними сульфідами. Система має широкі двофазні області в зв'язку із значною областю гомогенності на основі талій-індієвого дисульфідy, яка витягнута вздовж перерізу  $TlInS_2-SnS_2$ .

Рентгенограми досліджуваних зразків бінарних та тернарних сполук в підсистемі  $Tl_2S-TlInS_2-SnS_2$  показано представлено на рис. 4.15.

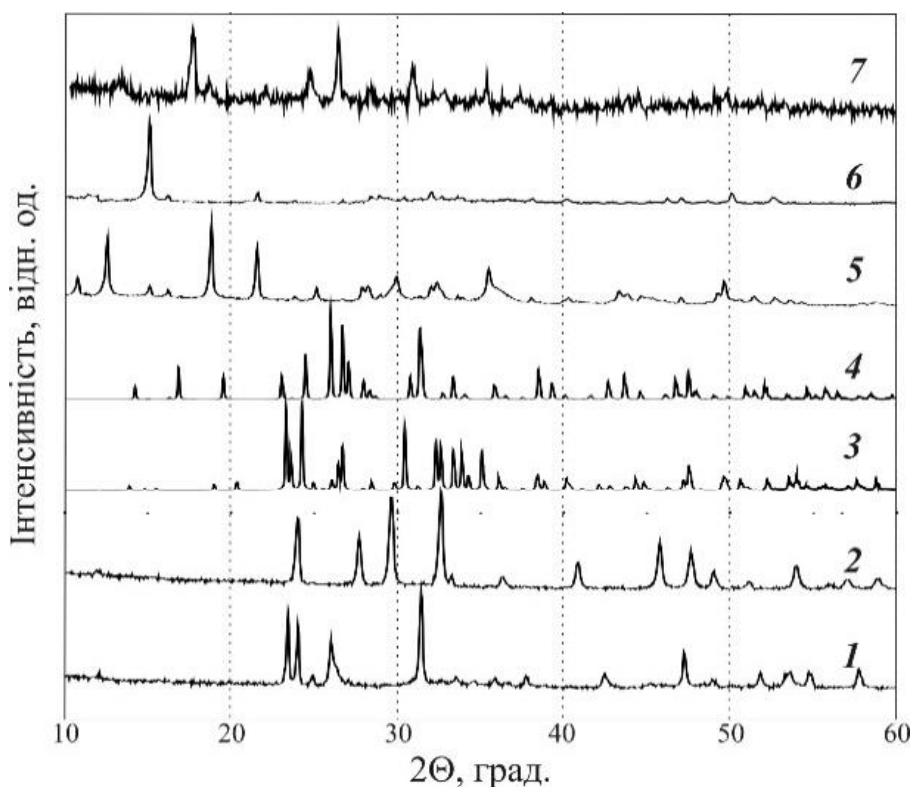


Рис. 4.15. Дифрактограми сполук системи  $Tl_2S-In_2S_3-GeS_2$ : 1 –  $\alpha$ - $TlInS_2$ ; 2 –  $\beta$ - $TlInS_2$ ; 3 –  $Tl_2SnS_3$ ; 4 –  $Tl_2Sn_2S_5$ ; 5 –  $TlInSn_3S_8$ ; 6 –  $SnS_2$ ; 7 –  $\sim Tl_{5.5}InSn_{6.7}S_{17.6}$  [4]

#### 4.8. Система $Tl_2Se-In_2Se_3-SnSe_2$

Ізотермічний переріз квазіпотрійної системи  $Tl_2Se-In_2Se_3-SnSe_2$  при 520 К



характеризується відсутністю тетрарних сполук [4, 9, 12-15]. Визначено розташування 5 трифазних полів, ідентифіковано 11 двофазних рівноваг між бінарними та тернарними сполуками (рис. 4.16).

Розчинність на основі сполуки  $TlInSe_2$  становить 28 мол. % по перерізу  $TlInSe_2-SnSe_2$ . Завдяки значній однофазній області гомогенності на основі талій-індієвого диселеніду утворюються широкі двофазні області, як і в деяких попередній квазіпотрійних системах  $Tl_2X-C^{III}_2X_3-D^{IV}X_2$  ( $C^{III} - Ga, In$ ;  $D^{IV} - Ge, Sn$ ;  $X - S, Se$ ).

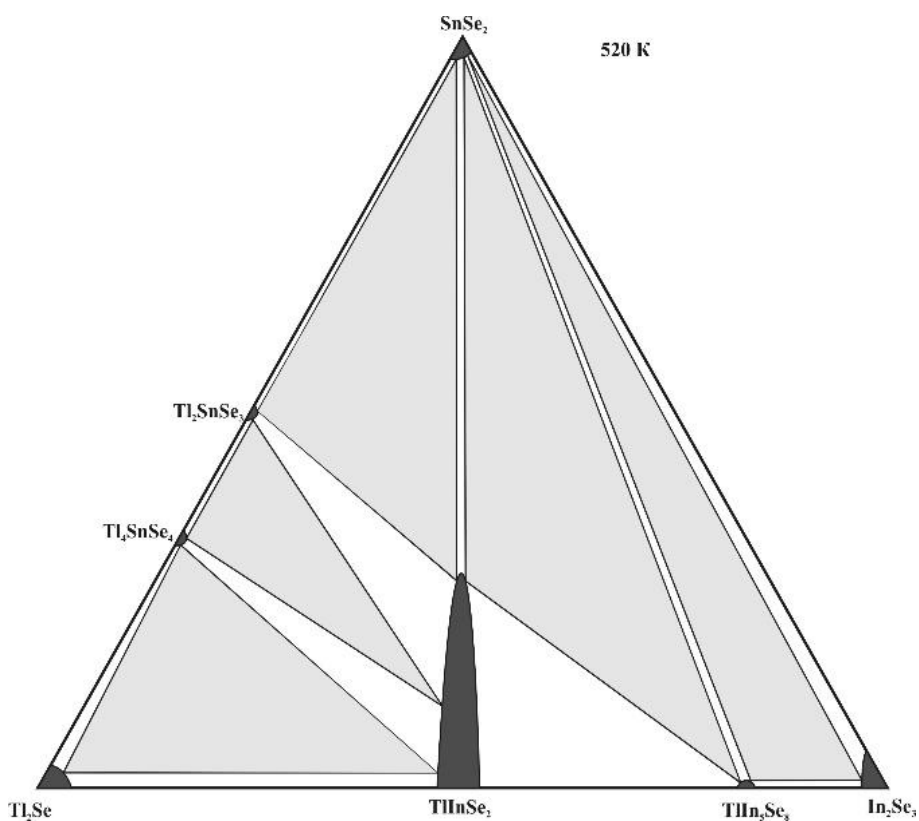


Рис. 4.16. Ізотермічний переріз системи  $Tl_2Se-In_2Se_3-SnSe_2$  при 520 К [4]

#### 4.9. Особливості фізико-хімічної взаємодії у системах $Tl_2X-C^{III}_2X_3-D^{IV}X_2$ ( $C^{III} - Ga, In$ ; $D^{IV} - Ge, Sn$ ; $X - S, Se$ )

Спільною рисою всіх квазіпотрійних систем  $Tl_2X-Ga(In)_2X_3-Ge(Sn)X_2$

(X – S, Se) є квазібінарність перерізів, утворених  $TlC^{III}X_2$  та  $D^{IV}X_2$ . В усіх системах, за винятком  $Tl_2Se-In_2Se_3-SnSe_2$ , на цих перерізах утворюються тетрарні сполуки. В системах  $Tl_2Se-Ga_2Se_3-GeSe_2$ ,  $Tl_2S-In_2S_3-GeS_2$ ,  $Tl_2S-In_2S_3-SnS_2$  формуються тетрарні фази в інших частинах концентраційних трикутників. Чітко прослідковується тенденція до зменшення кількості сполук в системах при переході  $S \rightarrow Se$ ,  $Ge \rightarrow Sn$ . Так, зокрема у сульфуровмісних системах існує 12 тетрарних сполук проти 9 сполук у селеновмісних системах; в германієвмісних системах виявлено 14 тетрарних сполук проти 7 сполук, які містять Станум.

У системах  $Tl_2X-C^{III}_2X_3-D^{IV}X_2$  на квазібінарних перерізах  $TlC^{III}X_2-D^{IV}X_2$  найбільш типовими є фази складів  $Tl_2C^{III}_2D^{IV}X_6$ ,  $TlC^{III}D^{IV}X_4$ ,  $TlC^{III}D^{IV}_2X_6$  і  $TlC^{III}D^{IV}_3X_8$ . Сполуки еквімолярного складу  $TlC^{III}D^{IV}X_4$  утворюються в усіх системах, за винятком системи  $Tl_2Se-In_2Se_3-SnSe_2$ . У системі  $Tl_2S-In_2S_3-SnS_2$  цей склад є частиною твердого розчину на основі  $TlInS_2$ . Сполуки  $TlC^{III}D^{IV}_3X_8$  є характерними для сульфуровмісних систем (утворюються в системах  $Tl_2S-Ga(In)_2S_3-GeS_2$  і  $Tl_2S-In_2S_3-SnS_2$ ). В трьох селеновмісних і одній сульфуровмісній системі має місце утворення фаз складів  $TlC^{III}D^{IV}_2X_6$  ( $TlInGe_2S_6$ ,  $TlInGe_2Se_6$ ,  $TlGaGe_2Se_6$ ,  $TlGaSn_2Se_6$ ). В чотирьох системах формуються сполуки  $Tl_2C^{III}_2D^{IV}X_6$  ( $Tl_2In_2GeS_6$ ,  $Tl_2Ga_2SnS_6$ ,  $Tl_2Ga_2GeSe_6$ ,  $Tl_2Ga_2SnSe_6$ ). Система  $Tl_2S-In_2S_3-GeS_2$  характеризується утворенням найбільшої кількості тетрарних сполук, зокрема на перерізі  $TlInS_2-GeS_2$ , на відміну від інших систем, формується фаза приблизного складу  $\sim Tl_2In_2Ge_3S_{10}$ .

Характерним для всіх розглянутих систем є розчинність на основі тернарних сполук  $TlC^{III}X_2$ . Області гомогенності витягнуті вздовж перерізів  $TlC^{III}X_2-D^{IV}X_2$ . Розчинність в станумовмісних системах є більшою ніж германієвмісних. Найбільша область твердих розчинів спостерігається в системі  $Tl_2S-In_2S_3-SnS_2$  на основі  $TlInS_2$ .

Для значної кількості отриманих твердих розчинів, тернарних і тетрарних сполук вивчені кристалічна та електронна структури, деякі нелінійно-оптичні

властивості та інші, запропоновані можливості їх використання [15-36].

### Список літератури:

1. Tsisar O.V., Piskach L.V., Fedorchuk A.O., Olekseyuk I.D., Kotur V.Ya., Babizhetskyu V.S., Parasyuk O.V. Phase equilibria and glass formation in the  $Tl_2S-Ga_2S_3-GeS_2$  system. *XIII International conference on crystal chemistry of intermetallic compounds*, Lviv, September 25–29, 2016, 63.
2. Цісар О.В., Піскач Л.В., Федорчук А.О., Олексеюк І.Д., Парасюк О.В. Система  $Tl_2S-GeS_2-Ga_2S_3$  при 520 К. *Релаксаційні, нелінійні й акустооптичні процеси та матеріали, РНАОПМ'2016: матеріали VIII міжнар. наук. конф.*, Луцьк 8-12 червня 2016 р., 183-185.
3. Цісар О.В., Бабіжецький В.С., Левицький В.О., Піскач Л.В., Парасюк О.В., Олексеюк І.Д., Мозолюк М.Ю. Фазові рівноваги в системі  $Tl_2S-Ga_2S_3-GeS_2$ . *Наук. вісн. Ужгород. ун-ту (Сер. Хімія)*, 2017, **38**(2), 26-31.
4. Цісар О.В. Системи  $Tl_2X-C^{III}_2X_3-D^{IV}X_2$  ( $C^{III} - Ga, In; D^{IV} - Ge, Sn; X - S, Se$ ): фазові рівноваги, склоутворення та властивості проміжних фаз: дис... канд. хім. наук: 02.00.01 / Ужгород, 2018. 144 с.
5. Цісар О.В., Олексеюк І.Д., Піскач Л.В. Фазові рівноваги та склоутворення в системі  $Tl_2Se-Ga_2Se_3-GeSe_2$ . *IX Всеукраїнська наукова конференція студентів та аспірантів "Хімічні Каразінські читання - 2017"*, Харків, 18–20 квітня 2017 р., 39-40.
6. Tsisar O.V., Piskach L.V., Marushko L.P., Kadykalo E.M., Myronchuk G.L., Makhnovetz A., Denysyuk M., Reshakd A.H., El-Naggar A.M., Albassamg A.A., Kityk I.V. Optical features of novel semiconducting crystals  $Tl_{1-x}Ga_{1-x}Sn_xSe_2$  ( $x=0.05; 0.1$ ). *Optik*, 2020, **206**, 163572(8 p.). <https://doi.org/10.1016/j.ijleo.2019.163572>
7. Цісар О. В., Олексеюк І. Д., Марушко Л., Кадикало Е., Піскач Л. В. Взаємодія у системах  $Tl_2Se-Ga(In)_2Se_3-SnSe_2$ . *Проблеми хімії та сталого розвитку*, 2021, 2, 48-56. DOI: [10.32782/pcsd-2021-2-8](https://doi.org/10.32782/pcsd-2021-2-8)
8. Цісар О. В., Олексеюк І. Д., Піскач Л. В. Фазові рівноваги в  $Tl_2S-In_2S_3-GeS_2$  при 520 К. *XI Міжнародна науково-практична конференція студентів та аспірантів "Молода наука Волині: пріоритети та перспективи досліджень"*, Луцьк, 16-17 травня 2017 р., 1162-1164.
9. 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: 02.00.01. Ужгород, 2013. 169 с.

10. Піскач Л.В., Цісар О.В., Мозолюк М.Ю. Системи  $TlInS_2-Si(Ge, Sn)S_2$ . XIX Українська конференція з неорганічної хімії за участю закордонних учених, Одеса, 7-11 вересня 2014 р., 226.
11. Цісар О., Піскач Л., Бабіжецький В., Левицький В., Котур Б., Марушко Л., Олексеюк І., Парасюк О. Фазові рівноваги в системі  $Tl_2Se-In_2Se_3-GeSe_2$  при 520 К. *Вісн. Львів. ун-ту (Сер. хімічна)*, 2018, **59**(1), 46-52.
12. Мирончук Г.Л., Кітик І.В., Піскач Л.В., Хижун О.Ю., Федорчук А.О., Замуруєва О.В., Данильчук С.П., Мозолюк М.Ю. Системи  $TlInX_2-D^{IV}X_2$ : фазові рівноваги та оптоелектронні властивості твердих розчинів: монографія. *Луцьк : Вежа-Друк*, 2016, 148 с.
13. Mozolyuk M.Yu., Piskach L.V., Fedorchuk A.O., Kityk I.V., Olekseyuk I.D., Parasyuk O.V. Phase diagram of the quasi-binary system  $TlInSe_2-SnSe_2$ . *J. Alloys Comp.*, 2011, **509**(6), 2693-2696.  
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2010.11.112>
14. Мозолюк М. Ю., Літвінчук М. Б., Шайнюк О. М., Фічук К. С., Піскач Л. В., Парасюк О. В., Олексеюк І. Д. Фазоутворення в системах  $TlInX_2 - D^{IV}X_2$  ( $D^{IV} - Si, Ge, Sn; X - S, Se$ ). *II всеукр. наук.-практ. конф. молодих вчених та студентів «Фізика і хімія твердого тіла: стан, досягнення і перспективи»*, Луцьк, 19-20 жовтня 2012 р., 131-133.
15. Піскач Л.В., Олексеюк І.Д., Федорчук А.О., Парасюк О.В. Системи  $A^IC^{III}X_2-D^{IV}X_2$  та кристалічна структура проміжних фаз ( $A^I - Cu, Ag, Tl; C^{III} - Ga, In; D^{IV} - Si, Ge, Sn; X - S, Se$ ). *Релаксаційні, нелінійні й акустооптичні процеси та матеріали, РНАОПМ'2014: матеріали VII міжнар. наук. конф.*, Луцьк 8-12 червня 2014 р., 214-218.
16. Davydyuk G.E., Khyzhun O.Y., Reshak A.H., Kamarudin H., Myronchuk G.L., Danylchuk S.P., Fedorchuk A.O., Piskach L.V., Mozolyuk M.Yu., Parasyuk O.V. Photoelectrical properties and the electronic structure of  $Tl_{1-x}In_{1-x}Sn_xSe_2$  ( $x = 0, 0.1, 0.2, 0.25$ ) single crystalline alloys. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2013, **15**(18), 6965-6972. <https://doi.org/10.1039/C3CP50836F>
17. Myronchuk G., Danylchuk S., Parasyuk O.V., Piskach L.V., Fedorchuk A.O. Spectral and conductivity features of novel ternary  $Tl_{1-x}In_{1-x}Sn_xS_2$  crystals. *Cryst. Res. Technol.*, 2013, **48**(7), 464-475. <https://doi.org/10.1002/crat.201300126>
18. Davydyuk G.E., Piasecki M., Parasyuk O.V., Myronchuk G.L., Fedorchuk A.O., Danylchuk S.P., Piskach L.V., Mozolyuk M.Yu., AlZayed N., Kityk I.V. Two-photon absorption of  $Tl_{1-x}In_{1-x}Sn_xSe_2$  ( $x = 0, 0.1, 0.2, 0.25$ ) single crystalline alloys and their nanocrystallites. *Opt. Mater.*, 2013, **35**(12), 2514-2518. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2013.07.012>

19. Myronchuk G. L., Zamurueva O.V., Parasyuk O.V., Piskach L.V., Fedorchuk A.O., AlZayed N.S., El-Naggar A.M., Ebothe J., Lis M., Kityk I.V. Structural and optical properties of novel optoelectronic  $Tl_{1-x}In_{1-x}Si_xSe_2$  single crystals. *J. Mater. Sci: Mater. Electron.*, 2014, **25**, 3226-3232.  
<https://doi.org/10.1007/s10854-014-2007-y>
20. Zamurueva O.V., Myronchuk G. L., Lakshminarayana G., Parasyuk O.V., Piskach L.V., Fedorchuk A.O., AlZayed N.S., El-Naggar A.M., Kityk I.V. Structural and Optical features of novel  $Tl_{1-x}In_{1-x}Ge_xSe_2$  chalcogenide crystals. *Opt. Mater.*, 2014, **37**, 614-620. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2014.08.004>
21. Myronchuk G. L., Zamurueva O.V., Ozga K., Szota M., El-Naggar A.M., AlZayed N.S., Piskach L.V., Parasyuk O.V., Albassam A.A., Fedorchuk A.O., Kityk I.V. Photoinduced optical properties of  $Tl_{1-x}In_{1-x}Si_xSe_2$  crystals. *Arch. Metall. Mater.*, 2015, **60**(2), 051-1055. <http://dx.doi.org/10.1515/amm-2015-0258>
22. M Piasecki<sup>1</sup>, G L Myronchuk<sup>2</sup>, O V Zamurueva<sup>2</sup>, O Y Khyzhun<sup>3</sup>, O V Parasyuk<sup>4</sup>, A O Fedorchuk<sup>5</sup>, A Albassam<sup>6</sup>, A M El-Naggar<sup>6,7</sup> and I V Kityk Huge operation by energy gap of novel narrow band gap  $Tl_{1-x}In_{1-x}B_xSe_2$  (B = Si, Ge): DFT, x-ray emission and photoconductivity studies. *Mater. Res. Express*, 2016, **3**(2), 025902. <https://doi.org/10.1088/2053-1591/3/2/025902>
23. Парасюк О., Піскач Л., Мирончик Г., Замуруєва О., Махновець Г., Цісар О., Бабіжецький В., Левицький В. Одержання кристалів  $TlGa(In)Se_2$  та вплив катіонного заміщення на їхні фізичні параметри. *Праці НТШ Хім. науки*, 2017, **XLVIII**, 64-75.
24. Цісар О., Піскач Л., Федорчук А., О. Парасюк О., Марушко Л., Котур Б. Діаграма стану системи  $Tl_2S-Ga_2S_3$  та кристалічна структура сполуки  $Tl_2Ga_{20}S_{31}$ . *Праці НТШ Хім. науки*, 2017, **XLVIII**, 75-83.
25. Khyzhun O.Y., Parasyuk O.V., Tsisar O.V., Piskach L.V., Myronchuk G.L., Levytskyu V.O., Babizhetskyu V.S. New quaternary thallium indium germanium selenide  $TlInGe_2Se_6$ : Crystal and electronic structure. *J. Solid State Chem.*, **254**, 103-108. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2017.07.014>
26. Khyzhun O.Y., Fedorchuk A.O., Kityk I.V., Piasecki M., Mozolyuk M.Y., Piskach L.V., Parasyuk O.V., ElNaggar A.M., Albassam A.A., Karasinski P. Electronic structure and laser induced piezoelectricity of a new quaternary compound  $TlInGe_3S_8$ . *Mater. Chem. Phys.*, 2018, **204**, 336-344. DOI: 10.1016/j.matchemphys.2017.10.054
27. Tuan V.Vu, Lavrentyev A.A., Gabrelian B.V., Parasyuk O.V., Khyzhun O.Y.  $TlInGe_2S_6$ , A Prospective Nonlinear Optical Material: First-Principles DFT Calculations of the Electronic Structure and Optical Properties. *J. Electron. Mater.*, 2018, **47**(9), 5525-5536. <https://doi.org/10.1007/s11664-018-6449-5>

28. Khyzhun O.Y., Babizhetskyu V.S., Kityk I.V., Myronchuk G.L., Jędryka J., Lakshminarayana G., Levytskyu V.O., Tsisar O.V., Piskach L.V., Parasyuk O.V., El Naggar A.M., Albassam A.A., Piasecki M. Thallium indium germanium sulphide ( $TlInGe_2S_6$ ) as efficient material for nonlinear optical application. *J. Alloys Compds.*, 2018, **735**, 1694-1702. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.11.257>
29. Кажукаускас В., Мирончик Г.Л., Гарбачаускас Р., Парасюк О.В., Савіцкі С., Новосад О.В., Данильчук С.П., Піскач Л.В. Низькотемпературна фотопровідність та термостимульована провідність монокристалів  $Tl_{1-x}In_{1-x}Sn_xSe_2$ . *Сенсорна електроніка та мікросистемні технології*, 2018, **15**(1), 53-62
30. Новосад О. В. Особливості фотопровідність монокристалів  $Tl_{1-x}In_{1-x}Sn_xSe_2$  при низьких температурах. Новосад О.В., Мирончик Г.Л., Данильчук С.П., Замуруєва О.В., Піскач Л.В., Кітик І.В. *Фізика і хімія твердого тіла*, 2019, **20**(1), 50-55.
31. Novosad, O., Myronchuk, G., Danylchuk, S., Zamurueva, O., Piskach, L., Kityk, I., Piasecki, M., Tsisar, O. Specific Features of Photoconductivity of  $Tl_{1-x}In_{1-x}Sn_xSe_2$  Monocrystals at Low Temperatures. *Physics and Chemistry of Solid State*. 2019. **20**(1). 50-55. DOI: 10.15330/pcss.20.1.55
32. Kažukauskas V., Myronchuk G.L., Parasyuk O.V., Gvozdiovas E., Novosad O.V., Kvedaravičius J., Danylchuk S.P., Piskach L.V. Photoconductivity of  $Tl_{1-x}In_{1-x}Sn_xSe_2$  single crystals at low temperatures. *Proc. of the Romanian academy, Series A*, 2019, **20**(3), 243-249.
33. Цісар О. В., Піскач Л. В., Мирончук Г.Л., Кітик І.В. Нелінійно-оптичні властивості сполук  $TlC^{III}D^{IV}_2X_6$ . *Перспективні технології та прилади*, 2019, **14**, 146-149. <https://doi.org/10.36910/6775-2313-5352-2019-14-25>
34. Tsisar O.V., Piskach L.V., Parasyuk O.V., Zamurujeva O.V., Myronchuk G.L., Piasecki M.  $Tl_2S-In_2S_3-GeS_2$  Glass System as Novel Promising Materials for Photonics. *Phys. Chem. Solid State*, 2019, **20**(4), 416-422. <https://doi.org/10.15330/pcss.20.4.416-422>
35. Friedrich D., Byun H.R., Hao S., Patel S., Wolverton C., Jang J.I., Kanatzidis M.G. Layered and Cubic Semiconductors  $AGaM Q_4$  ( $A^+ = K^+, Rb^+, Cs^+, Tl^+$ ;  $M^{4+} = Ge^{4+}, Sn^{4+}$ ;  $Q^{2-} = S^{2-}, Se^{2-}$ ) and High Third-Harmonic Generation. *J. Am. Chem. Soc.*, 2020, **142**(41), 17730-17742. <https://doi/10.1021/jacs.0c08638>
36. Tsisar O.V., Piskach L.V., Marushko L.P., Kadykalo E.M., Myronchuk G.L., Makhnovetz A., Denysyuk M., Reshak A.H., El-Naggar A.M., Albassam A.A., Kityk I.V. Optical features of novel semiconducting crystals  $Tl_{1-x}Ga_{1-x}Sn_xSe_2$

(x=0.05; 0.1). *Optik*, 2020, **206**, 163572 (19 p.).  
<https://doi/10.1016/j.ijleo.2019.163572>

## РОЗДІЛ 5. СКЛОУТВОРЕННЯ У СИСТЕМАХ $Tl_2X-C^{III}_2X_3-GeX_2$ ( $C^{III} - Ga, In; X - S, Se$ )

### 5.1. Склоутворення в системах Ge–X (X – S, Se)

Склоутворення в бінарних системах Ge–S і Ge–Se досліджувались багатьма авторами, але результати цих робіт суттєво відрізняються стосовно концентраційних меж областей склоутворення, що викликано різними умовами одержання скла – швидкістю охолодження, температурою, від якої проходило загартування і видом охолоджуючої речовини. Так, в роботі [1] стекла системи Ge–S були виготовлені в результаті загартування розплаву на повітрі від 1273 К для всіх складів проміжних фаз, що містять від 0 до 45 ат. % Германію, включаючи стехіометричний склад  $GeS_2$ . Інші дослідження в цій галузі показують утворення одної обмеженої області утворення стекел від 28 до 37 ат. % Ge [2]. Також повідомляється про наявність двох областей склоутворення (від 10 до 33,3 і від 40 до 44 ат. % Ge) при гарті від 1073–1273 К на повітрі або у воду, в залежності від вмісту сірки, виявлених в роботах [3, 4]. Використовуючи досить великі швидкості охолодження область склоутворення вдалось розширити від 10 до 50 ат. % Ge. Склоутворення в системі Ge–S пов’язане з тим, що  $GeS_2$  є кристалохімічним аналогом однієї з модифікацій  $SiO_2$ . До того ж, сама сірка може існувати в аморфному стані, маючи при цьому ланцюгову будову [5]. Германій займає центральне положення в оточенні атомів Сульфуру, що розміщені у вигляді тетраєдрів  $[GeS_4]$  [6, 7]. Температура склування скла складу  $GeS_2$  є самою високою для всіх відомих халькогенідних стекел і становить 758 К [8].

У системі Ge–Se результати дослідження меж областей склоутворення також відрізняються по тих же причинах. У роботі [9] вказано, що область



склоутворення обмежувалася складами від елементарного селену до 25 ат. % Ge. Застосувавши більш жорсткий гарт, можна отримати у склоподібному стані і сплав складу  $GeSe_2$  [10, 11]. Друга область склоутворення [12], лежить в межах кристалізації евтектики  $GeSe+GeSe_2$ . За даними [13] при гартуванні розплаву у холодну воду можна отримати склоподібні сплави до 55 ат. % Se. В [14] вказано про склоутворення в межах 0–42 ат. % Ge, а також встановлено структуру скла, яка при малому вмісті Ge ( $\leq 3$  ат. %) визначається селеновими зв'язками. В області  $10 \leq x \leq 30$  ат. % Ge структура складається з тетраедричних одиниць  $GeSe_{4/2}$  та ланцюгових одиниць надлишкового  $Se_{4/2}$ . В області  $30 < x \leq 33$  ат. % Ge спостерігається зникнення  $Se_{2/2}$ , при  $x > 33$  ат. % Ge виникають нові етаноподібні структурні одиниці  $Ge_2Se_{6/2}$ .

## 5.2. Склоутворення в системах $Tl_2X-GeX_2, C^{III}_2X_3-GeX_2$ ( $C^{III} - Ga, In; X - S, Se$ )

У системі  $Tl_2S-GeS_2$  згідно з даними [8], сполуки  $Tl_2GeS_3$  і  $Tl_2Ge_2S_5$  можуть знаходитись як в кристалічному, так і в склоподібному стані. Вивчення області склоутворення в системі  $Tl-Ge-S$  в режимі загартування розплавів на повітрі дало змогу ввести в склад склоподібних сплавів більше 30 ат. % Tl. Серед збагачених Сульфуром сплавів встановлена область макро- і мікророзшарування. Гомогенними одержуються стекла складів  $Tl_xGeS_{1.5}$  і близьких до них. При збільшенні вмісту Талію суттєво знижується їх термічна стійкість. Величина температури склування  $T_g$  зменшується від 593 до 463 К. Електропровідність стекол при підвищенні вмісту талію зростає. В роботі [15] по перерізу  $Tl_2S-GeS_2$  отримано однорідні об'ємні стекла при гарті від 1073 К в діапазоні концентрацій 56-73 мол. %  $GeS_2$ , а в [16] раманівські спектр досліджувалися на склоразках від  $GeS_2$  до 50 мол.  $Tl_2S$  (тобто сполуки  $Tl_2Ge_2S_5$  та  $Tl_2GeS_3$  також одержано в склоподібному стані).

Склоутворення в системі  $Tl-Ge-Se$  досліджено в [17-23]. Область склоподібного стану в цій системі за даними [19] локалізована поблизу бінарної системи  $Ge-Se$ . Максимальний вміст Талію в складі скла досягає  $\sim 35\%$  в режимі загартування розплаву на повітрі. В області, що прилягає до сполуки  $GeSe_2$ , яка не утворюється як скло, в застосовуваному режимі загартування отримуються кристалічні сплави. По перерізах  $GeSe_2-Tl$ ,  $GeSe_2-Tl_2Se$   $GeSe_2-TlSe$  склоподібні сплави одержані лише при вмісті талію більше 22 ат. %. У системі  $Tl_2Se-GeSe_2$ , згідно [17, 20], склоутворення виявлено в інтервалі концентрацій 50-63 мол. %  $GeSe_2$  і, за даними [21, 22], до 73 мол. %  $GeSe_2$ . У системі  $Tl_4GeSe_4-GeSe_2$  в склоподібному стані одержано сплави із вмістом  $GeSe_2$  55-75 мол. % [18]. Одержані стекла стійкі до водних розчинів мінеральних кислот-неокисників, але реагують з розбавленими лугами. Стекла системи  $Tl-Ge-Se$  показали індуковану тиском кристалізацію, яка має застосування в оптико-електронних приладах [23].

У квазібінарній системі  $Ga_2S_3-GeS_2$ , область склоутворення за даними [24] існує в інтервалі 0-47 мол. %  $Ga_2S_3$ . Синтез склоподібних сплавів здійснено із суміші бінарних сульфідів загальною масою 0,5 г прямим однотемпературним методом в кварцових ампулах при максимальній температурі 1370 К, витримано при цій температурі протягом години і загартовувано в холодну воду. Ці стекла даної мають жовтий колір і прозорі у видимій частині спектру. Найбільшу здатність до склоутворення мають сплави близькі до евтектичної точки [8]. В системі  $Ga-Ge-S$  [25] знайдено дві області існування скла, які розділені перерізом  $GeS_2-GaS$ . Гартування проведено від 1020 К для області з великим вмістом Сульфуру і від 1270 К для області з великим вмістом германію. Згідно [26] область існування скла при загартуванні від 1170 К знаходиться в середині многогранника  $GeS_2-GeS-GaS_{1+k}$ , де  $k=0$ , або 0,5. Стекла в системі  $Ga-Ge-S$  легко кристалізуються, про що свідчать дані ДТА. При режимі гарту від 1270 К розплавів масою 2 г склоутворення існує в межах 0-28 мол. %  $Ga_2S_3$  [27].

Дані про склоутворення і властивості стекол у системі Ga–Ge–Se описані в роботах [28-30]. Стекла отримано шляхом загартування у льодяну воду від 1270 К. Область склоутворення витягнута від бінарної системи Ge–Se вздовж перетину  $Ga_2Se_3-GeSe_2$ . Максимальна кількість галію, що входить до складу скла – 23 ат. %. Авторам [31] при режимі гарту від 1270 К вдалося ввести в склад скла системи  $Ga_2Se_3-GeSe_2$  28 мол. %  $Ga_2Se_3$ . Германій диселенід є ефективним склоутворювачем, що привернув увагу як матриця функціональних мембран для іоно-селективної потенціометрії, особливо для іонів важких металів.

В системі Ge–In–S стекла отримано методом вакуумного синтезу із простих речовин [32]. Гартування проведено в суміш солі, води і льоду від 1273 К (для стекол з малим вмістом Сульфуру) і 1073 К (для стекол, збагачених Сульфуром). При таких умовах синтезу і охолодження в скло введено до 15 ат. % In. Стекла з великим вмістом Сульфуру прозорі, забарвлені в жовтий колір, при збільшенні вмісту Германію їх колір переходить в темно-червоний і чорний.  $T_g$  стекол в системі Ge–In–S значно нижча ніж в системі Ge–Ga–S і змінюється від 573 К ( $In_5Ge_{42,7}S_{52,3}$ ) до 383 К ( $In_{10}Ge_9S_{81}$ ).  $T_g$  зростає при збільшенні вмісту Германію, зміна концентрації Індію мало впливає на температуру склування. Усі стекла є стійкими на повітрі.

Згідно даних [33] в системі  $GeS_2-In_2S_3$  область склоутворення існує в інтервалі 0–30 мол. %  $In_2S_3$ . В цій же роботі були вивчені термічні властивості стекол. Температура склування ( $T_g$ ) для них знаходиться в діапазоні 622–733 К. Кристалізація стекол із вмістом  $GeS_2$  80 та 70 мол. % проходить у два етапи, що описуються двома піками кристалізації (перший в діапазоні 698–818 К, другий – у 814–828 К). Перший пік ймовірно пов'язаний з кристалізацією  $\beta$ -модифікації  $In_2S_3$ , другий – з кристалізацією  $GeS_2$ . Температура плавлення досліджуваних стекол ( $T_m$ ) знаходиться в області 1007–1090 К. Аналіз критеріїв термічної стійкості свідчить про високу склоутворюючу здатність і можливість одержання волокон з досліджених стекол. Із збільшенням вмісту  $In_2S_3$  спостерігалось зменшення значень характеристичних температур, що може бути пов'язаним з

утворенням евтектики в системі  $GeS_2-In_2S_3$ , і відповідно зміною порядку формування структурних одиниць скла. Структура стекол системи  $Ge-In-S$  була вивчена методами Раман- та ІЧ-спектроскопії [33-35]. Основними структурними одиницями стекол є тетраедри  $GeS_4$ , пов'язані один з одним вершинами і ребрами, тетраедри  $InS_4$  і октаедри  $InS_6$ , що з'єднані між собою сульфідними містками. Нелінійно-оптичні властивості стекол показують, що вони можуть бути використані як матеріалами для оптичних комутаційних пристроїв [36].

Область склоутворення в системі  $Ge-In-Se$  описана в роботі [5]. Стекла отримували із простих речовин по методиці вакуумного синтезу. Максимальна температура синтезу складала 1273 К, загартування проводилося в суміш води, льоду і кухонної солі. При цьому в скло вдалося ввести до 15 ат. %  $In$ . Стекла системи  $Ge-In-Se$  володіють досить високими значеннями  $T_g$ . При підвищенні концентрації  $Ge$   $T_g$  стекол зростає 473 К (скло складу  $Ge_{14,5}In_{12}Se_{73,5}$ ) до 593 К (скло складу  $Ge_{31,7}In_5Se_{63,3}$ ).

### 5.3. Синтез склоподібних сплавів

Синтез склоподібних сплавів у квазіпотрійних системах  $Tl_2S(Se)-Ga(In)_2S(Se)_3-GeS(Se)_2$  проводили із високочистих елементів (не менше 99,99 мас. %) у вакуумованих кварцових ампулах. Наважка шихти складала 2 г. Контейнери з шихтою нагрівали в промисловій печі шахтного типу до 1300 К з швидкістю 20-30 К/год. Для сульфуровмісних систем проводили попередній синтез методом локального нагріву ампул в полум'ї киснево-газового пальника для зв'язування елементарної сірки при візуальному спостереженні за ходом реакції. Для запобігання розбризгування розплаву в процесі гартування, а також для зменшення втрат на конденсацію парової фази стінками ампул використовували термостатування їх верхньої частини шнуровим азбестом.

Витримання при максимальній температурі становило 6 год, після чого ампули із розплавом загартовувалися в холодній воді.

Склоподібний стан сплавів також контролювався за допомогою рентгенофазового аналізу. На дифрактограмах склоподібних зразків спостерігалася відсутність інтерференційних відбиттів при наявності «галло», які свідчать про відсутність далекого порядку в структурі сплаву. Дифрактограми знімали на дифрактометрі ДРОН 4-13 [37] ( $CuK_{\alpha}$ -випромінювання,  $K_{\beta}$ -фільтр – Ni, зйомка в інтервалі кутів  $10^{\circ} \leq 2\theta \leq 80^{\circ}$  ( $10^{\circ} \leq 2\theta \leq 60^{\circ}$  для склоподібних сплавів) у кроковому режимі сканування ( $\Delta 2\theta = 0,05^{\circ}$ ), час експозиції в кожній точці – 5 с (3 с для склоподібних сплавів).

#### 5.4. Склоутворення у системі $Tl_2S-Ga_2S_3-GeS_2$

За результатами дослідження 55 сплавів в системі  $Tl_2S-Ga_2S_3-GeS_2$  встановлено область існування стекол [38-40].

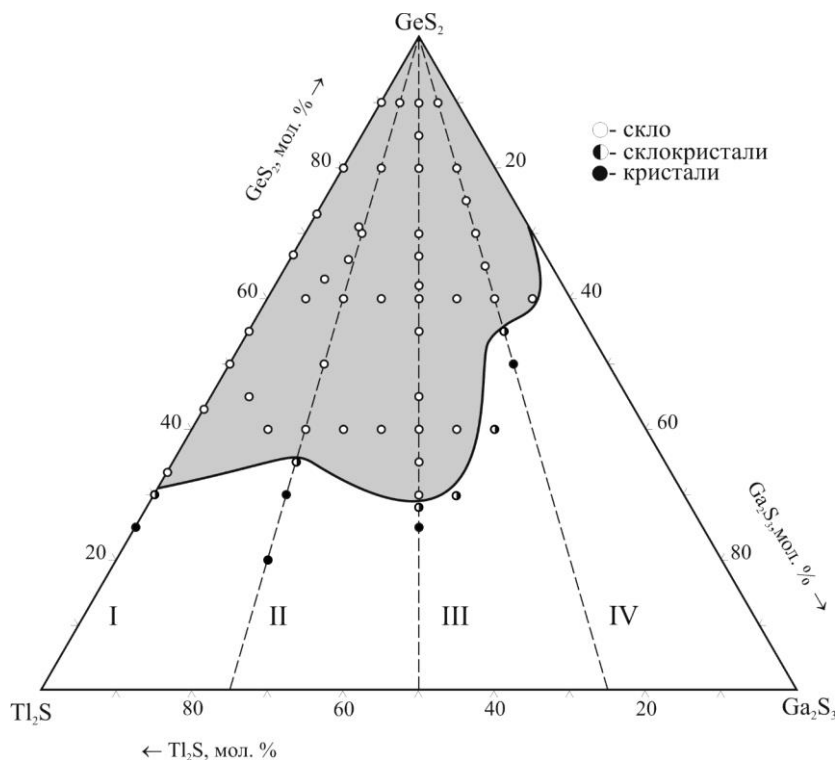


Рис. 5.1. Область склоутворення в квазіпотрійній системі  $Tl_2S-Ga_2S_3-GeS_2$

Усі одержані стекла є прозорими у видимій області. Колір стеклол змінюється від жовтого біля  $GeS_2$  до насиченого оранжевого. Більшість виготовлених зразків розташовані по п'яти променях, як це показано на рис. 5.1 (склади сплавів представлено в табл. 5.1.).

При гарті від 1300 К у склоподібному стані на обмежуючих сторонах отримуються сплави із максимальним вмістом  $Tl_2S$  – 66,7 мол. % (промінь I) та  $Ga_2S_3$  – 28 мол. % згідно даних [27]. У склоподібному стані утворюються сполуки  $Tl_2GeS_3$  і  $Tl_2Ge_2S_5$ , що узгоджується з літературними даними [7/134]. По променю II область простягається до 40 мол. %  $GeS_2$ , по променю III – до 30 мол. %  $GeS_2$  і по променю IV – до 60 мол. %  $GeS_2$ . Дифрактограми стеклол системи по досліджуваних променях подано на рис. 5.2.

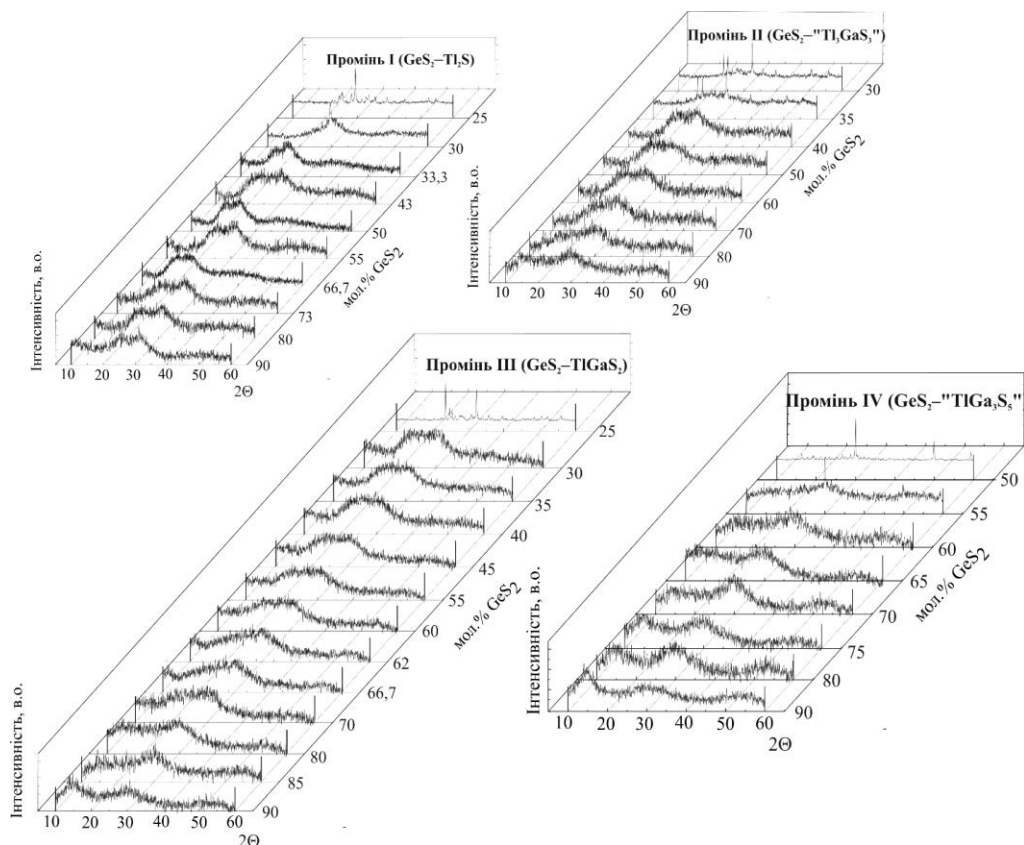


Рис. 5.2. Дифрактограми стеклол системи  $Tl_2S-Ga_2S_3-GeS_2$  по променях: I –  $GeS_2-Tl_2S$ , II –  $GeS_2-Tl_3GaS_3$ , III –  $GeS_2-TlGaS_2$ , IV –  $GeS_2-TlGa_3S_5$

Для склоподібних сплавів системи встановлено характеристичні температури (температура склування, кристалізації та плавлення) і на їх основі розраховано приведені температури склування ( $T_{gr}=T_g/T_m$ ) (табл. 5.1).

Таблиця 5.1

Характеристичні параметри склоподібних сплавів системи  $Tl_2S-Ga_2S_3-GeS_2$ 

№ з/п	Склад сплаву, мол. %			$T_g, K$	$T_c, K$	$T_m, K$	$T_{gr}, K$
	$Tl_2S$	$Ga_2S_3$	$GeS_2$				
1	7.5	2.5	90	487	675	960	0.51
2	15	5	80	489	641	964	0.51
3	22.5	7.5	70	503	622	814	0.62
4	30	10	60	532	625	922	0.58
5	37.5	12.5	50	501	608	883	0.57
6	45	15	40	499	562	702	0.71
7	5	5	90	471	765	1025	0.46
8	7.5	7.5	85	461	757	1033	0.45
9	2.5	7.5	90	564	804	930	0.61
10	5	15	80	594	677, 764	945	0.63
11	6.5	18.5	75	503	727, 763	991	0.51
12	7.5	22.5	70	569	732, 753	987	0.58
13	10	30	60	579	706, 743	945	0.61
14	22	7	71	523	634	912	0.57
15	36	8	66	542	622	921	0.59
16	31	6	63	559	639	937	0.59
17	35	5	60	491	626	926	0.53
18	50	5	45	443	513	709	0.62
19	50	10	40	447	540	740	0.60
20	27	–	73	502	621	821	0.61
21	45	–	55	525	664	723	0.73

Температура розм'якшення склоподібних сплавів лежить в інтервалі 443-579 К. Сплави близькі до сторони  $GeS_2-Ga_2S_3$  мають температуру склування приблизно на 50-70 К вищу, ніж сплави біля сторони і на стороні  $Tl_2S-GeS_2$ . Для сплавів 10-13 зафіксовано два екзотермічні ефекти кристалізації. Схильність до кристалізації ілюструється низькими (менше 0,6 і навіть менше 0,5) значеннями приведеної температури склування сплавів.

### 5.5. Склоутворення у системі $Tl_2Se-Ga_2Se_3-GeSe_2$

Склоутворення у системі  $Tl_2Se-Ga_2Se_3-GeSe_2$  досліджено на основі

57 сплавів. Їх хімічний склад, стан після загартування (аморфний чи кристалічний) та склоутворення подані на рис. 5.3 [40-42]. Більшість виготовлених зразків розташовані по шести променях. При гарті від 1300 К у склоподібному стані на стороні  $Tl_2Se-GeSe_2$  отримуються сплави із максимальним вмістом  $Tl_2Se$  45 мол. %. Область склоутворення на обмежуючій стороні  $Ga_2Se_3-GeSe_2$  за даними роботи [31] розташована в інтервалі 72-100 мол. %  $GeSe_2$ . Існує вузька неперервна смуга склоутворення від 13 до 33 мол. %  $Ga_2Se_3$ , яка перетинає весь концентраційний трикутник. По променю із  $GeSe_2$  на сторону  $Tl_2Se-Ga_2Se_3$  (75 мол. %  $Tl_2Se$ ) спостерігається розрив області склоутворення. По променю  $GeSe_2-TlGaSe_2$  в область склоутворення вдалося ввести 10 мол. %  $Tl_2Se$ . По променю із  $GeSe_2$  на сторону  $Tl_2Se-Ga_2Se_3$  (25 мол. %  $Tl_2Se$ ) максимальний вміст  $Ga_2Se_3$  становить 33 мол. %, що є більше ніж у системі  $Ga_2Se_3-GeSe_2$ .

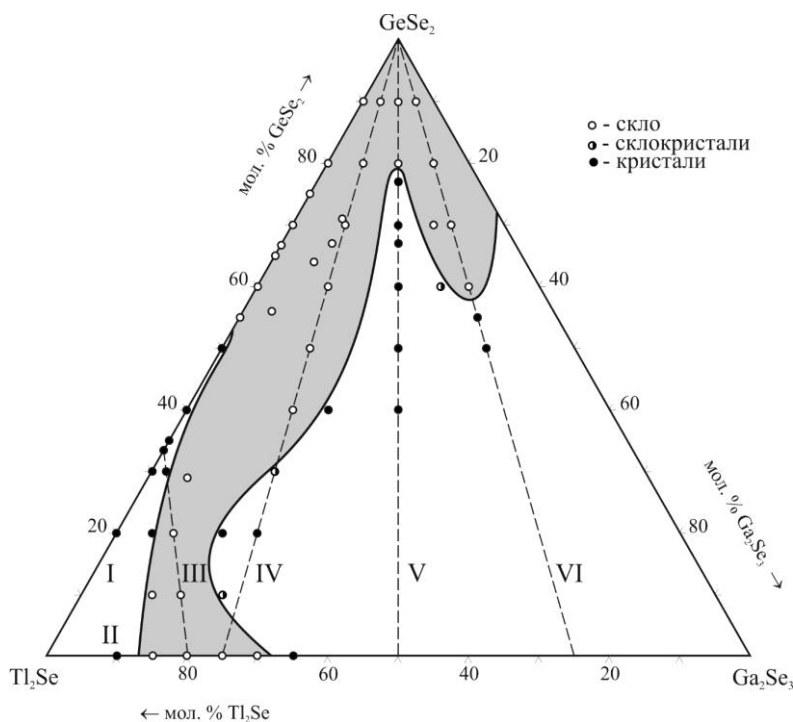


Рис. 5.3. Область склоутворення в квазіпотрійній системі  $Tl_2Se-Ga_2Se_3-GeSe_2$

Дифрактограми стекол системи по досліджуваних променях подано на рис. 5.4.

Були досліджені термічні властивості синтезованих стекол. Результати представлені у табл. 5.2.



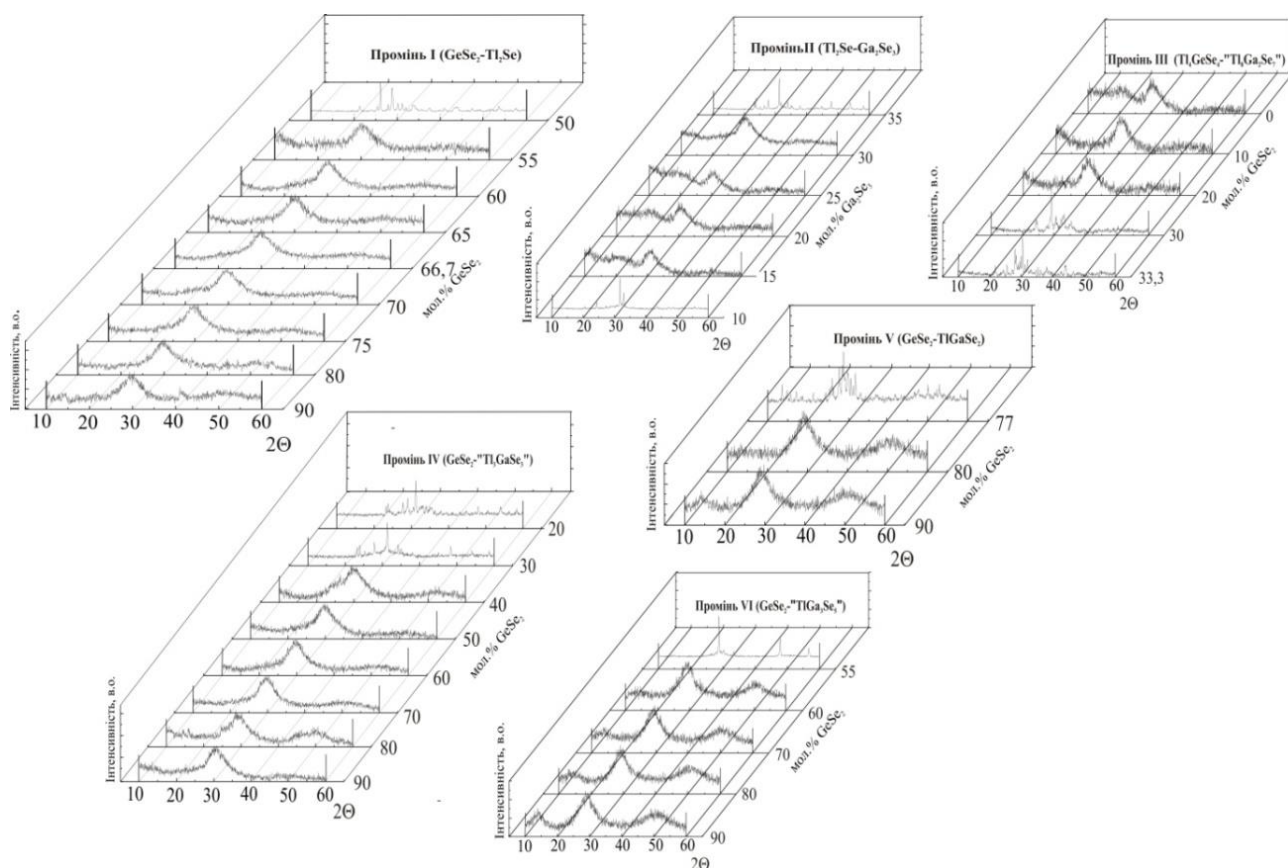


Рис. 5.4. Дифрактограми сплавів системи  $Tl_2Se-Ga_2Se_3-GeSe_2$  по променях:  
 I –  $Tl_2Se-GeSe_2$ , II –  $Tl_2Se-Ga_2Se_3$ , III –  $Tl_4GeSe_4-Tl_8Ga_2Se_7$ , IV –  $GeSe_2-Tl_3GaSe_3$ ,  
 V –  $GeSe_2-TlGaSe_2$ , VI –  $GeSe_2-TlGa_3Se_5$

Таблиця 5.2

Характеристичні параметри склоподібних сплавів системи  $Tl_2Se-Ga_2Se_3-GeSe_2$

№ з/п	Склад сплаву, мол. %			$T_g, K$	$T_c, K$	$T_m, K$	$T_{gr}, K$
	$Tl_2Se$	$Ga_2Se_3$	$GeSe_2$				
1	2,5	7,5	90	500	749	959	0.52
2	5	15	80	497	730	920	0.54
3	7,5	22,5	70	490	696	913	0.54
4	10	30	60	483	675	928	0.52
5	5	5	90	577	719	962	0.60
6	10	10	80	561	690	976	0.57
7	23	6	71	491	571	760	0.65
8	30	6	64	480	532	754	0.64
9	40	3	57	461	532	695	0.66
10	26	7	67	495	554	756	0.65
11	40	-	60	483	544	751	0.64
12	35	-	65	464	530	769	0.60
13	30	-	70	473	552	770	0.61
14	80	20	-	479	543	988	0.48

### 5.6. Склоутворення у системі $Tl_2S-In_2S_3-GeS_2$

Для дослідження склоутворення в системі  $Tl_2S-In_2S_3-GeS_2$  синтезовано 33 сплави. Область існування стекел показана на рис. 5.5 [40, 43]. Усі одержані стекла є прозорими в видимій області. При гарті від 1300 К у склоподібному стані на обмежуючих сторонах отримуються сплави із максимальним вмістом  $Tl_2S$  – 66,7 мол. % [39, 40] та  $In_2S_3$  – 30 мол. %. Для встановлення області існування скла в середині концентраційного трикутника виготовлялися сплави, які розміщувалися на трьох променях. По променю *I* ( $GeS_2$ –“ $Tl_3InS_3$ ” (75 мол. %  $Tl_2S$  – 25 мол. %  $In_2S_3$ )) у склоподібному стані одержали сплави інтервалу 30–100 мол. %  $GeS_2$ , по променю *II* ( $GeS_2$ – $TlInS_2$  (50 мол. %  $Tl_2S$  – 50 мол. %  $In_2S_3$ )) – в інтервалі 50–100 мол. %  $GeS_2$ , а по променю *III* ( $GeS_2$ – $TlIn_3S_5$  (25 мол. %  $Tl_2S$  – 75 мол. %  $In_2S_3$ )) – в інтервалі 60–100 мол. %  $GeS_2$ .

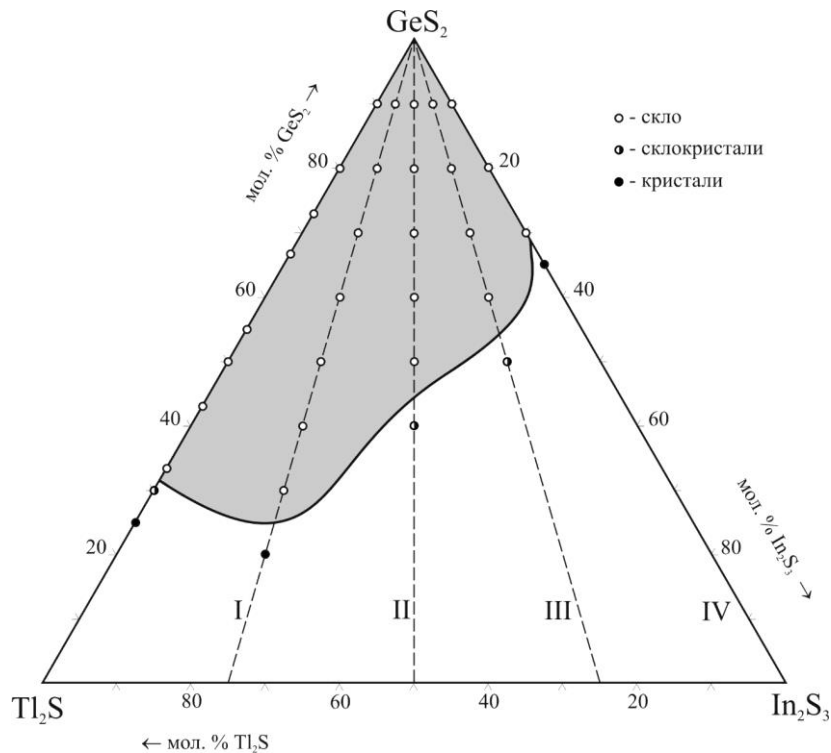


Рис. 5.5. Область склоутворення в квазіпотрійній системі  $Tl_2S-In_2S_3-GeS_2$

Дифрактограми стекел по досліджуваних променях представлено на рис. 5.6.

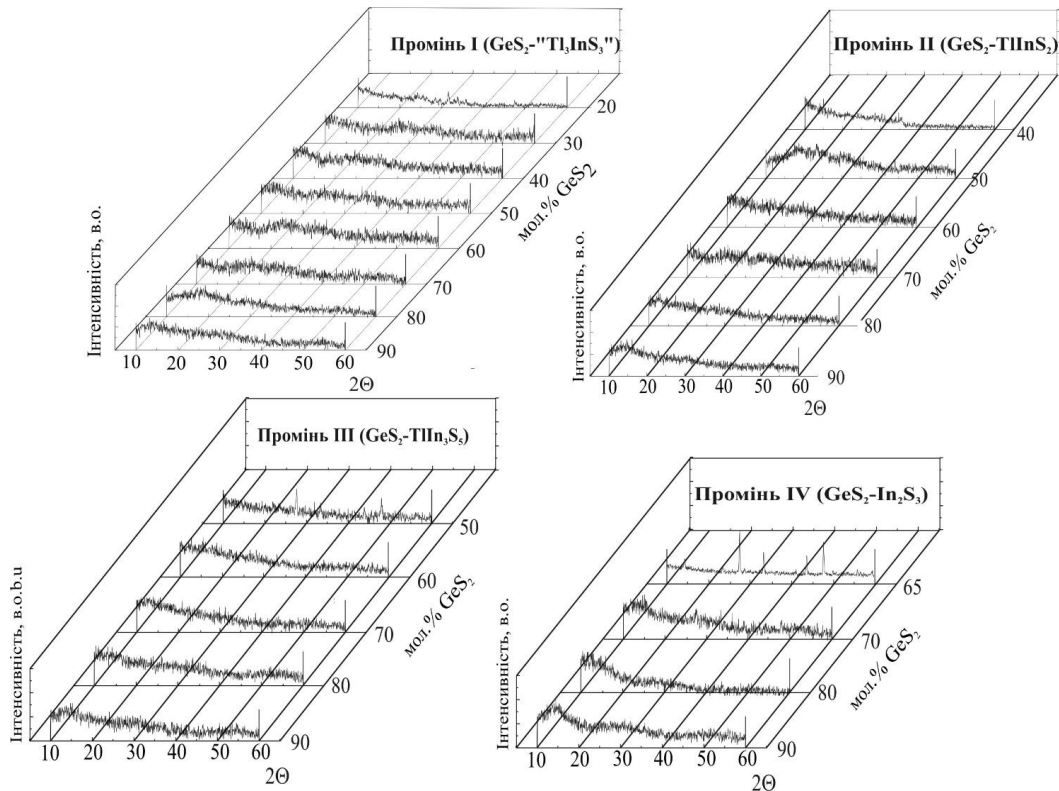


Рис. 5.6. Дифрактограми сплавів системи  $Tl_2S-In_2S_3-GeS_2$  по досліджуваних променях: I –  $GeS_2-Tl_3InS_3$ , II –  $GeS_2-TlInS_2$ , III –  $GeS_2-TlIn_3S_5$ , IV –  $GeS_2-In_2S_3$

За результатами диференційно-термічного аналізу для склоподібних сплавів системи встановлено характеристичні температури (температура склування, кристалізації та плавлення), які наведені в (табл. 5.3). Як видно з табл. 5.3, температура розм'якшення стекел спадає зі зменшенням вмісту  $GeS_2$  (за винятком стекел, які розташовані на промені I) і знаходиться в діапазоні 476–655 К. Для склоподібних сплавів 1, 3, 9, 14, 16, 17 зафіксовано два екзотермічних ефекти кристалізації. Температура плавлення досліджуваних стекел розташована в області 728–1095 К. Результати диференційно термічного аналізу стосовно сплавів, розташованих по променю IV ( $GeS_2-In_2S_3$ ), узгоджуються з роботою [32]. Для кількісної оцінки термічної стабільності стекел розраховано приведену температуру склування, яка встановлює зв'язок між температурою склування  $T_g$  і температурою плавлення  $T_m$  склоподібних сплавів ( $T_{gr}=T_g/T_m$ ). Величини приведеної температури склування наведені у табл. 5.3 вказують на високу здатність сплавів до склоутворення.

Таблиця 5.3

Характеристичні параметри склоподібних сплавів системи  $Tl_2S-In_2S_3-GeS_2$ 

№ з/п	Склад сплаву, мол. %			$T_g, K$	$T_c, K$	$T_m, K$	$T_{gr}, K$
	$Tl_2S$	$In_2S_3$	$GeS_2$				
1	7.5	2.5	90	476	675, 707	–	–
2	15	5	80	511	669	777, 833	0,66
3	22.5	7.5	70	483	690, 719	795	0.61
4	30	10	60	498	–	835	0.60
5	45	15	40	484	580	728	0.66
6	5	5	90	655	796	951	0.69
7	10	10	80	633	757	933	0.68
8	15	15	70	626	731	922	0.68
9	20	20	60	612	739, 755	912	0.67
10	25	25	50	580	714	840	0.69
11	2.5	7.5	90	642	783	1050, 1095	0.61
12	5	15	80	638	780	914, 1016	0.69
13	7.5	22.5	70	568	733	908	0.63
14	10	30	60	590	612, 723	859	0.68
15	–	10	90	648	768	1035	0.63
16	–	20	80	601	710, 815	997, 1029	0.60
17	–	30	70	590	651, 811	1018	0.58

### 5.7. Склоутворення у системі $Tl_2Se-In_2Se_3-GeSe_2$

Склоутворення у системі  $Tl_2Se-In_2Se_3-GeSe_2$  досліджували на основі 38 сплавів [40, 43]. Їх хімічний склад, стан після загартування (аморфний чи кристалічний) та область склоутворення подані на рис. 5.7.

При вибраному режимі гарту (1300 K) у системі  $Tl_2Se-In_2Se_3-GeSe_2$  склоподібному стані на обмежуючих сторонах отримуються сплави із максимальним вмістом  $Tl_2Se$  – 45 мол. % та  $In_2Se_3$  – 35 мол. %. Всередині концентраційного трикутника по променю I ( $GeSe_2$ –“ $Tl_3InSe_3$ ” (75 мол. %  $Tl_2Se$  / 25 мол. %  $In_2Se_3$ )) у склоподібному стані одержали сплави інтервалу 40-100 мол. %  $GeSe_2$ , по променю II ( $GeSe_2$ – $TlInSe_2$  (50 мол. %  $Tl_2Se$  / 50 мол. %  $In_2Se_3$ )) – в інтервалі 80-100 мол. %  $GeSe_2$ , а по променю III ( $GeSe_2$ –“ $TlIn_3Se_5$ ” (25 мол. %  $Tl_2Se$  / 75 мол. %  $In_2Se_3$ )) – в інтервалі 40-100 мол. %  $GeSe_2$ .

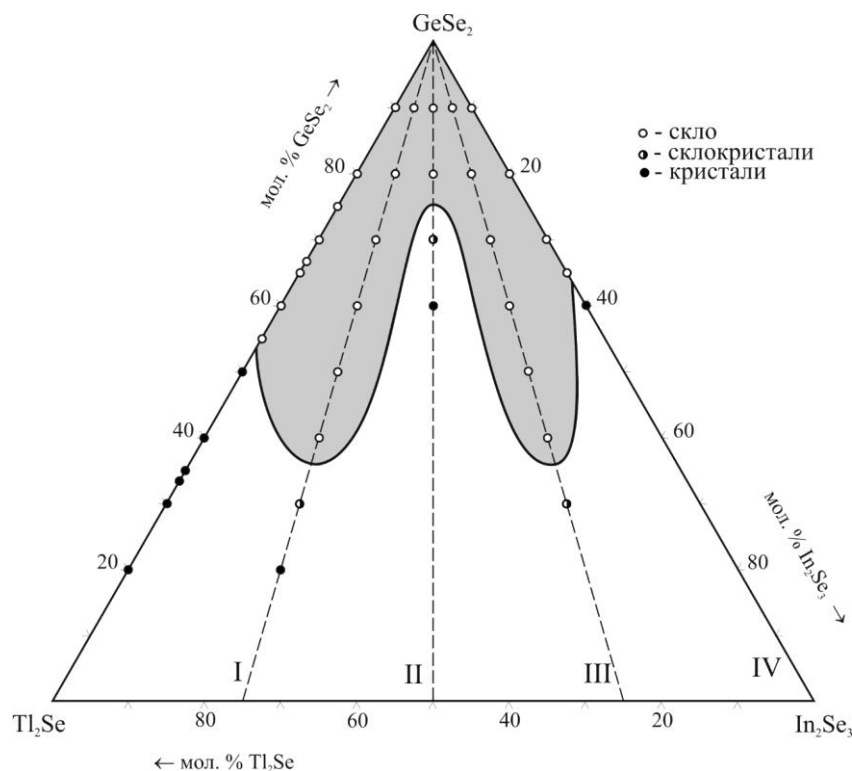


Рис. 5.7. Область склоутворення в квазіпотрійній системі  $Tl_2Se-In_2Se_3-GeSe_2$

Дифрактограми стекел по досліджуваних променях подані на рис. 5.8.

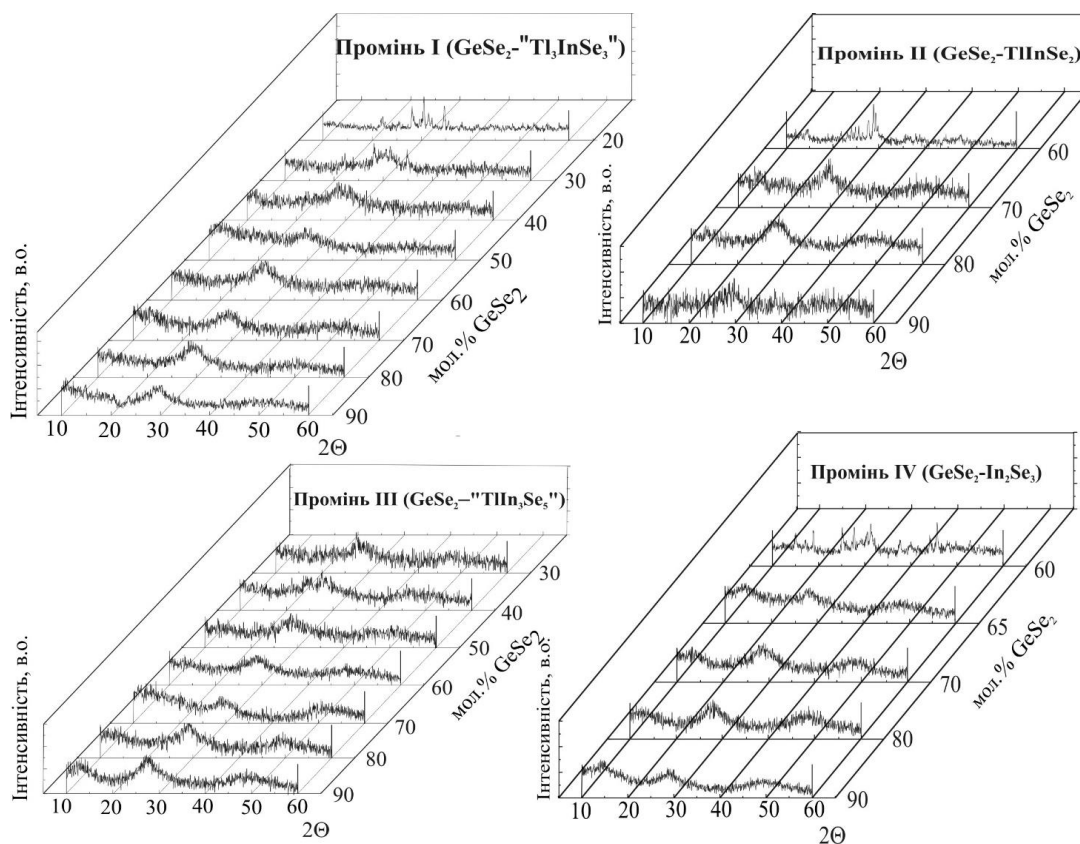


Рис. 5.8. Дифрактограми сплавів системи  $Tl_2Se-In_2Se_3-GeSe_2$  по променях:  
 I –  $GeSe_2-Tl_3InSe_3$ , II –  $GeSe_2-TlInSe_2$ , III –  $GeSe_2-TlIn_3Se_5$ , IV –  $GeSe_2-In_2Se_3$

### 5.8. Особливості склоутворення у системах $Tl_2X-Ga(In)_2X_3-GeX_2$ ( $X - S, Se$ )

Отже у чотирьох германієвмісних квазіпотрійних системах  $Tl_2X-Ga(In)_2X_3-GeX_2$  ( $X - S, Se$ ) шляхом загартування розплавів від 1300 К визначено області склоутворення. Вони простягаються від  $GeX_2$ , який відіграє роль склоутворювача, і займають досить широкі області концентраційних трикутників.

Так у сульфуровмісних системах  $Tl_2S-Ga(In)_2S_3-GeS_2$  на обмежуючих сторонах отримуються сплави із максимальним вмістом  $Tl_2S - 66,7$  мол. % та  $Ga(In)_2S_3 - 28$  і  $30$  мол. % відповідно. Мінімальна концентрація склоутворюючого елемента в цих системах становить  $30$  мол. %  $GeS_2$ .

У відповідних селеновмісних системах області склоутворення відрізняються значно меншою протяжністю по перерізах  $TlGa(In)Se_2-GeSe_2$  ( $80$  мол. %  $GeSe_2$  проти  $40$  і  $60$  мол. %  $GeS_2$  у відповідних галіє- і індієвмісних системах). Максимальний вміст  $Tl_2Se$  на обмежуючих системах становить  $45$  мол. %,  $Ga(In)_2S_3 - 30$  та  $35$  мол. % відповідно. Крім того, у системі  $Tl_2Se-Ga_2Se_3-GeSe_2$  склоутворення існує на бічній стороні  $Tl_2Se-Ga_2Se_3$ , що зумовлює існування неперервної смуги склоутворення, яка перетинає весь концентраційний трикутник.

На основі даних диференційно-термічного аналізу визначено характеристичні температури теплових ефектів (склування, кристалізації та плавлення). Розраховані приведені температури склування для багатьох зразків систем  $Tl_2(S)Se-Ga_2S(Se)_3-GeS(Se)_2$  мають низькі значення (менше  $0,6$  і навіть менше  $0,5$ ), що вказує на схильність розплавів до кристалізації, а тому можуть бути отримані у склоподібному стані лише при гартуванні із застосуванням жорстких умов. Для системи  $Tl_2S-In_2S_3-GeS_2$  параметр  $T_{gr}$  знаходиться в межах  $0,60-0,69$ , що свідчить про їх високу здатність до склоутворення і можливість одержання при помірних швидкостях охолодження розплавів. Досліджені

оптичні та нелінійно-оптичні властивості стекел систем  $Tl_2S(Se)-Ga_2S(Se)_3-GeS(Se)_2$  і  $Tl_2S-In_2S_3-GeS_2$  представлено в роботах [38-44].

---

### Список літератури:

1. Hilton A.R., Jones C. E., Brau M. New high temperature infrared transmitting glasses: II. *Infrared Phys.*, 1962, **4**(3), 213-221.
2. Imaoka M., Yamazaki T. Chalcogenide glass of the  $GeS_2$  system. Glass formation range. *Seisan Kenkyu*, 1967, **19**(9), 261-262.
3. Kawamoto Y., Tsuchihashi S. Glass-forming regions and structure of glasses in the system  $Ge-S$ . *J. Amer. Ceram. Soc.*, 1969, **52**(11), 626-627.
4. Bletska D. Y., Herasymenko V. S., Sychka M. Yu. Optycheskiye svoystva stekol  $GeS_x$ . *Fyz. tverd. tela*, 1967, **10**(10), 3160-3162.
5. Vynogradova G.Z. Stekloobrazovanie i fazovye ravnovesyia v khalkohenidnykh sistemakh. Dvoynye i troynye sistemy. M.: Nauka, 1984, 176 s.
6. Rowland S.C., Narasimhan S., Bienenstock A. Radial distribution studies of glassy  $Ge_xS_{x+1}$  alloys. *J. Appl. Phys.*, 1972, **43**(6), 2741-2745.
7. Borisova Z.U. Khimiya stekloobraznykh poluprovodnikov. L.: LGU, 1972. 246 s.
8. Borisova Z.U., Bichkov Ye. A., Tveryanovich Yu. S. Vzaimodeistvie metallov s khalkogenidnymi steklami. L.: LGU, 1991, 252 s.
9. Borisova Z.U., Myuller R.L., Tszin Chen Tsai. K voprosu ob elektroprovodnosti stekloobraznogo  $GeSe_x$ . *Zhurn. prikl. khimii*. 1962, **35**(5), 774-777.
10. Dembovsky C.A. Elastic constants, softening temperature and structure of chalcogenide glasses. *Phys. Chem. Glasses*. 1969, **10**(2), 73-74.
11. Orlova G.M., Obratsov A.A. O kharaktere vzaimodeistviya komponentov v khalkogenidnykh stekлах po dannym issledovaniya ikh kristallizatsii. *Struktura i svoystva nekristallicheskiykh poluprovodnikov*. Л.: Nauka, 1976, 62-66.
12. Feltz A., Lippman F.J. Zur glasbildung im systemen germanium selenium. *Z. anorg. allg. Chem.* 1973, **398**(2), 157-166.
13. Avetikyan G.B., Baidakov L.A., Stakhov L.P. Magnitnaya vospriimchivost stekol v sisteme germanii – selen. *Neorgan. mater.*, 1969, **5**(10), 1667-1669.
14. Issledovanie khimicheskikh svyazei v stekloobraznom  $Ge_xSe_{100-x}$  metodom annigilyatsii pozitronov / I. B. Ksevdina, V. P. Shantarovich, V. S. Minaev, B. V. Kobrin. *Fiz. i khim. stekla*, 1988, **14**(5), 666-672.
15. Feltz A. Amorphous inorganic materials and glasses. New York: VCH Publishers; 1993, 440 s. <https://doi.org/10.1002/ange.19941062241>
16. Bokova M., Paraskiva A., Fontanari D., Cuisset A., Kassem M., Bychkov E. Raman spectroscopy and DFT modelling of  $Tl_2S-GeS_2$  crystals and glasses. *J.*

- Non-Cryst. Solids*, 2023, **601**, 122055.  
<https://doi.org/10.1016/j.jnoncrsol.2022.122055>
17. Babanly M.B., Kulieva N.A. Sistemy  $Tl_2Se-GeSe_2$  i  $TlSe-GeSe(GeSe_2)$ . *Zhurn. neorg. khimii*. 1983, **28**(6), 1557-1560.
  18. Starosta V.I. Vzaimodeistvie v sistemakh  $Tl_2S(Se)-Si(Ge,Sn)S_2(Se_2)$  i poluchenie monokristallov obrazuyushchikhsya slozhnikh khalkogenidov: avtoref. dis. na soisk. nauch. stepenya kand. khim. nauk : [spets.] 02.00.01 «Neorganicheskaya khimiya» / *Uzhgorod*, 1984, 22 s.
  19. Borisova Z. U. Khalkogenidnie poluprovodnikovye stekla / *Leningrad: LGU*, 1983, 343 s.
  20. Linke D., Güter M., Krug F. Glasbildung und Phasentrennung in den Systemen  $Tl-Ge-Se$  und  $Pb-Ge-Se$ . *Z Anorg. Allg. Chem.*, 1978, **444**(1), 217-236.  
<https://doi.org/10.1002/zaac.19784440125>
  21. Mikhailov M.D., Tveryanovich A.S. Sposobnost k stekloobrazovaniyu v sistemakh  $As-Te$  i  $Tl_2Se-GeSe_2$ . *Khim. fiz. tv. tela*, 1980, **831**, 28-34.
  22. Turkina Ye. Yu., Orlova G.M. Vzaimodeistvie komponentov i stekloobrazovanie v sisteme  $TlSe-Tl_4GeSe_4-GeSe_2$ . *Zhurn. neorg. khimii*, 1983, **28**(8), 2083-2086.
  23. Naik G.M., Parthasarathy G., Gopal E.S.R., Narayanan P.S. Crystallization of bulk  $Tl-Ge-Se$  glasses under high pressure. *J. Mater. Sci. Lett.*, 1985, **4**(8), 1017-1020.  
<http://dx.doi.org/10.1007/BF00721108>
  24. Loireau-Lozac'h A.-M., Guittard M. Systeme  $GeS_2-Ga_2S_3$ . Diagramme de phase obtention et proprietes des verres, *Ann. Chim.*, 1975, **10**(2), 101-104.
  25. Boncheva-Mladenova Z., Ivanova, Z.C. Investigation of glass phases of the germanium-sulfur-gallium system. *Proceedings of the International Conference on Amorphous Semiconductors '78, Czechosl. SSR, Pardubice*, 1978, **1**, 103-106.
  26. Feltz A., Krautwald A. Uber glasbildung und eigenschaften von chalkogenidsystemen. Zur glasbildung im system  $GeS_2-GeS-GaS_{1+k}$ . *Z. Chem.*, 1979, **19**(2), 78-79.  
<https://doi.org/10.1002/zfch.19790190226>
  27. Kevshyn A.H., Halyan V.V., Davydyuk H.Y., Parasyuk O.V., Mazurets I.I. Concentration Dependence of the Optical Properties of Glassy Alloys in the  $HgS-Ga_2S_3-GeS_2$  System. *Glass Phys. Chem.*, 2010, **36**, 27-32.  
<https://doi.org/10.1134/S1087659610010050>
  28. Mitkova M.I., Boncheva-Mladenova Z. Glasbildung im system  $Ge-Se-Ga$ . *C. R. Acad. Bulg. Sci.*, 1975, **28**(2), 189-193.
  29. Thiebault C., Guen L., Eholie R. Contribution a l'etude du systeme ternaire  $Ga-Ge-Se$ . *Bull. Soc. Chim. France*, 1975. **122**(5/6), 967-972.



30. Ollitrault-Fichet R., Eholie R., Rivet J. Etude des verres de chalcogenures. Formers daus le ternaire Ga–Ge–Se. *Ann. Chim. France*, 1977, 2(1), 31-40.
31. Олексеюк І.Д., Парасюк О.В., Божко В.В., Галян В.В., Петрусь І.І. Склоутворення в системах  $Zn(Cd,Hg)Se-Ga_2Se_3-GeSe_2$ . *Всеукраїнська конференція “Актуальні проблеми фізико-хімії гетерогенних полімерних і дисперсних систем. Наукові записки Рівненського педінституту*, м. Рівне, 1997, вип. 3, 158-162.
32. Boncheva-Mladenova Z., Ivanova, Z.C. A study of glass phases of the germanium-sulphur-indium system. *J. Non-Cryst. Solids*, 1978, 30(2), 147-153. [https://doi.org/10.1016/0022-3093\(78\)90063-7](https://doi.org/10.1016/0022-3093(78)90063-7)
33. Repkova M., Neměc P., Frumar M.. Structure and thermal properties of Ge–In–S chalcogenide glasses. *J. Optoelect. Adv. Mater.*, 2006, 8(5), 1796-1800.
34. Tao H., Mao S., Dong G., Xiao H., Zhao X. Raman scattering studies of the Ge–In sulfide glasses. *Sol. State Com.*, 2006, 137(8), 408-412. <https://doi.org/10.1016/j.ssc.2005.12.032>
35. Lin Chang-Gui, Zhai Su-Min, Li Zhuo-Bin [et al.] Physiochemical properties and crystallization behavior of  $GeS_2-In_2S_3$  chalcogenide glasses. *Acta Phys. Sin.*, 2015, 64(5), 054208. doi: [10.7498/aps.64.054208](https://doi.org/10.7498/aps.64.054208)
36. Dong G., Tao H., Chu S., Wang S., Zhao X., Gong Q., Xiao X., Lin C. Study on the structure dependent ultrafast third-order optical nonlinearity of  $GeS_2-In_2S_3$  chalcogenide glasses. *Opt. Com.*, 2007, 270(2), 373-378. <https://doi.org/10.1016/j.optcom.2006.08.048>
37. Rentrenovskii difraktometr DRON-4-13: Instruktsiya po ekspluatatsii. Leningrad, 1994. 100 s.
38. Tsisar O.V., Piskach L.V., Fedorchuk A.O., Olekseyuk I.D., Kotur B.Ya., Babizhetskyy V.S., Parasyuk O.V. Phase equilibria and glass formation in the  $Tl_2S-Ga_2S_3-GeS_2$  system. *XIII International conference on crystal chemistry of intermetallic compounds*, Lviv, September 25–29, 2016, 63.
39.  $Tl_2S-Ga_2S_3-GeS_2$  glasses for optically operated laser third harmonic generation / O. V. Tsisar, L. V. Piskach, O. V. Parasyuk L. P. Marushko, I. D. Olekseyuk, O. V. Zamuruyeva, P. Czaja, P. Karasiński, A. M. El-Naggar, A. A. Albassam, G. Lakshminarayana // *J Mater Sci: Mater Electron*. 2017. 28(2), 19003-19009. <https://doi.org/10.1007/s10854-017-7854-x>
40. Цісар О.В. Системи  $Tl_2X-C^{III}_2X_3-D^{IV}X_2$  ( $C^{III} - Ga, In; D^{IV} - Ge, Sn; X - S, Se$ ): фазові рівноваги, склоутворення та властивості проміжних фаз: дис... канд. хім. наук: 02.00.01 / Ужгород, 2018. 144 с.
41. Цісар О.В., Олексеюк І.Д., Піскач Л.В. Фазові рівноваги та склоутворення в системі  $Tl_2Se-Ga_2Se_3-GeSe_2$ . *IX Всеукраїнська наукова конференція*

студентів та аспірантів "Хімічні Каразінські читання - 2017", Харків, 18–20 квітня 2017 р, 39-40.

42. Цісар О.В., Піскач Л.В., Марушко Л.П., Олексеюк І.Д., Замуруєва О.В. Склоутворення в системі  $Tl_2Se-Ga_2Se_3-GeSe_2$ . *Наук. вісник Ужгород. ун-ту (Сер. Хімія)*, 2017, **1**(37), 63-67.
43. Цісар О.В., Піскач Л.В., Парасюк О.В. Склоутворення в системах  $Tl_2S(Se)-In_2S(Se)_3-GeS(Se)_2$ . *Матеріали ІХ Міжнародної наукової конференції "Релаксаційні, нелінійні й акустооптичні процеси та матеріали" (м. Луцьк 1-5 червня 2018 р.)*. Луцьк, 2018. – С. 106–107.
44. Tsisar O.V., Piskach L.V., Parasyuk O.V., Zamurujeva O.V., Myronchuk G.L., Piasecki M.  $Tl_2S-In_2S_3-GeS_2$  Glass System as Novel Promising Materials for Photonics. *Phys. Chem. Solid State*. 2019. **20**(4). P. 416-422. DOI: 10.15330/pcss.20.4.416-422

Додаток А

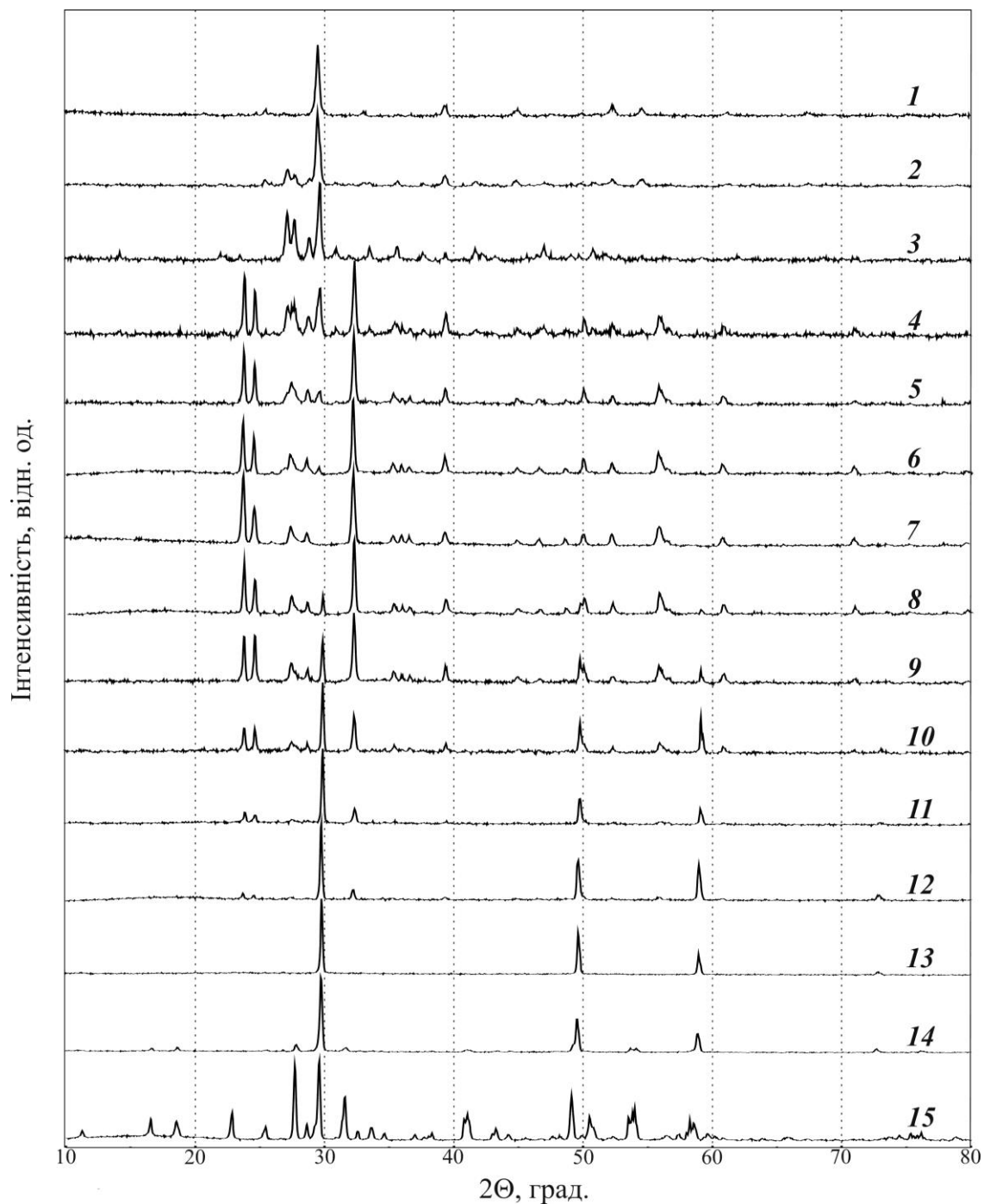


Рис. А.1. Типові дифрактограми сплавів системи  $Tl_2S-Ga_2S_3$  (в мол. %  $Ga_2S_3$ ):  
1 – 0; 2 – 10; 3 – 30; 4 – 33.3; 5 – 40; 6 – 45; 7 – 50; 8 – 55; 9 – 60; 10 – 70; 11 – 75;  
12 – 80; 13 – 91; 14 – 95; 15 – 100

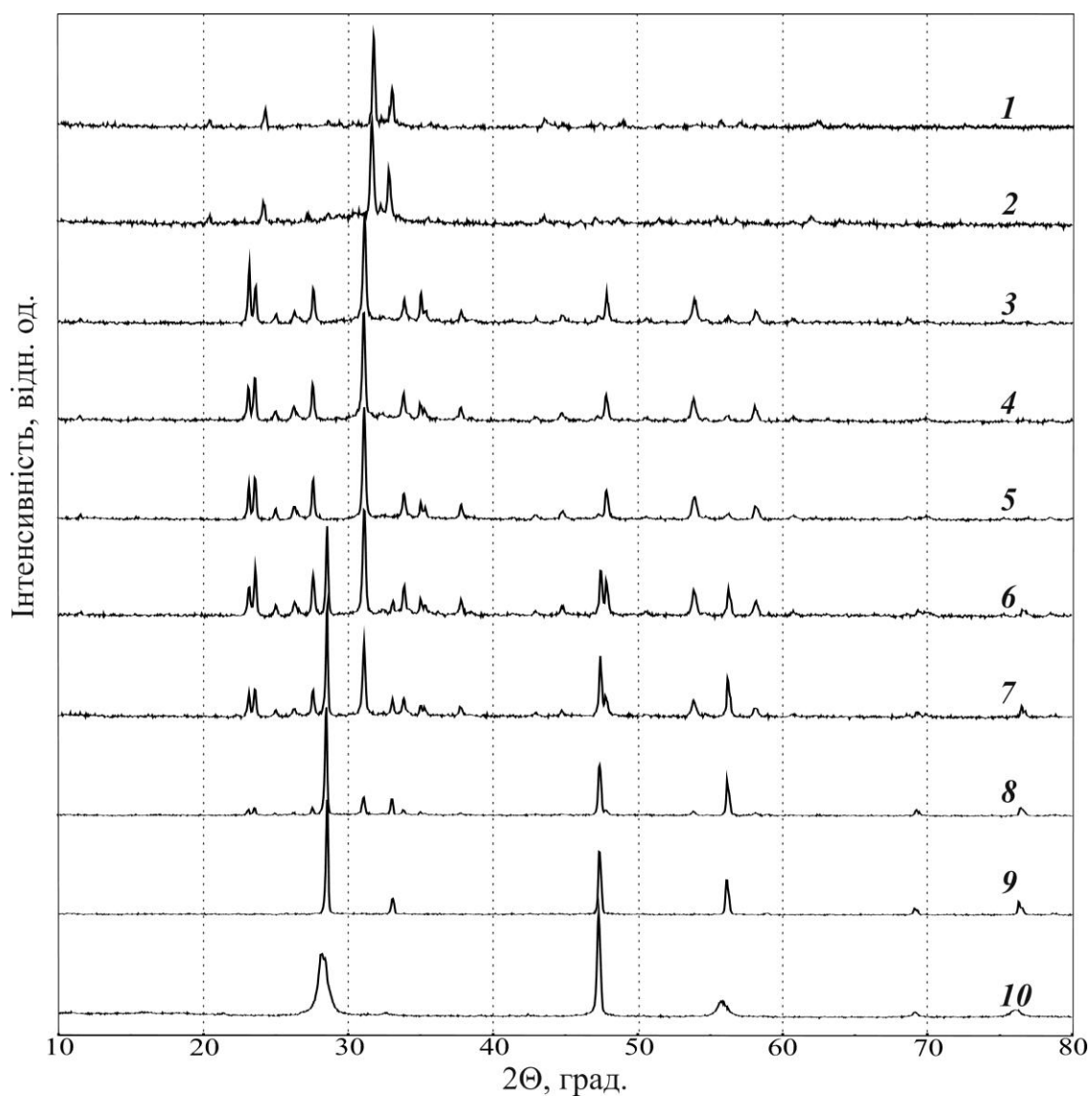


Рис. А.2. Типові дифрактограми сплавів системи  $Tl_2Se-Ga_2Se_3$  (в мол. %  $Ga_2Se_3$ ):  
1 – 0; 2 – 10; 3 – 30; 4 – 40; 5 – 50; 6 – 60; 7 – 75; 8 – 80; 9 – 90; 10 – 100

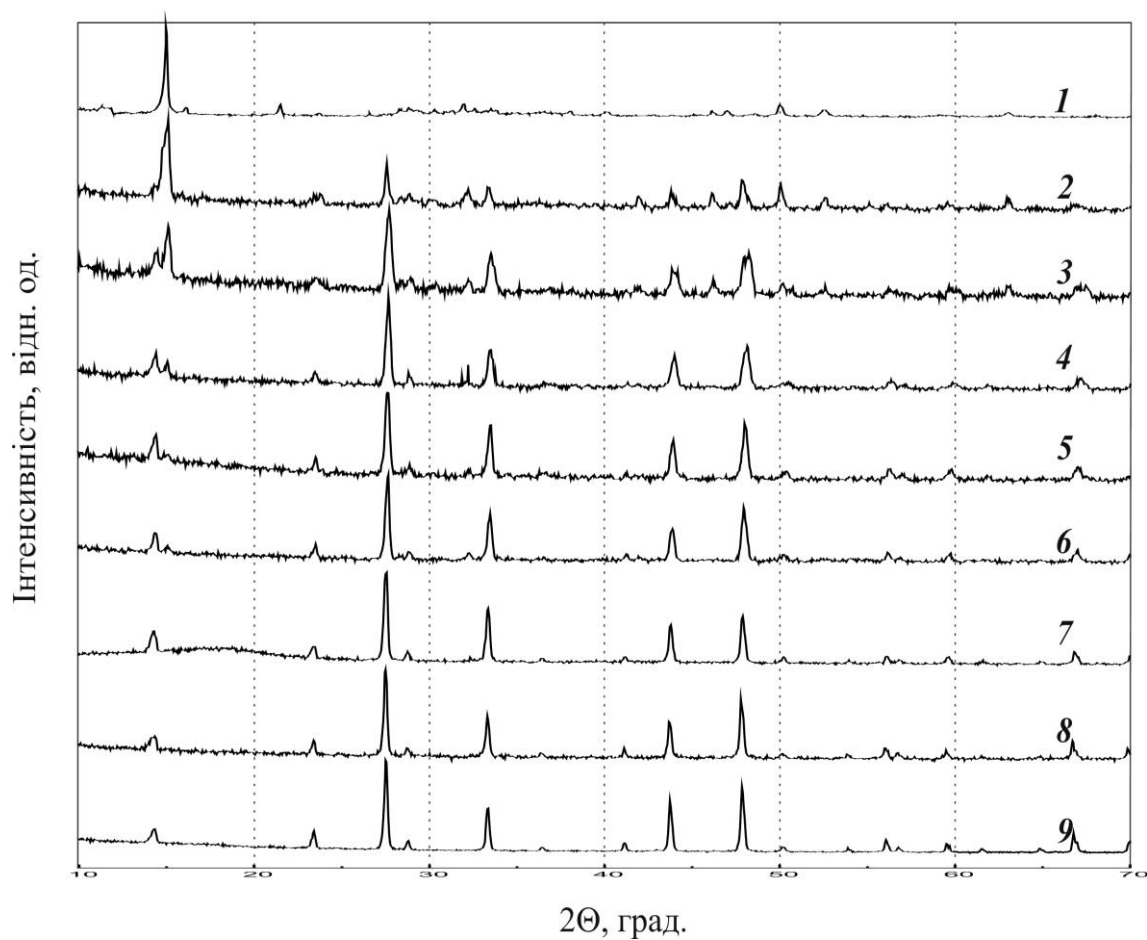


Рис. А.3. Типові дифрактограми сплавів системи  $SnS_2-In_2S_3$  (в мол. %  $In_2S_3$ ):  
1 – 0; 2 – 20; 3 – 40; 4 – 60; 5 – 66.7; 6 – 70; 7 – 80; 8 – 90; 9 – 100

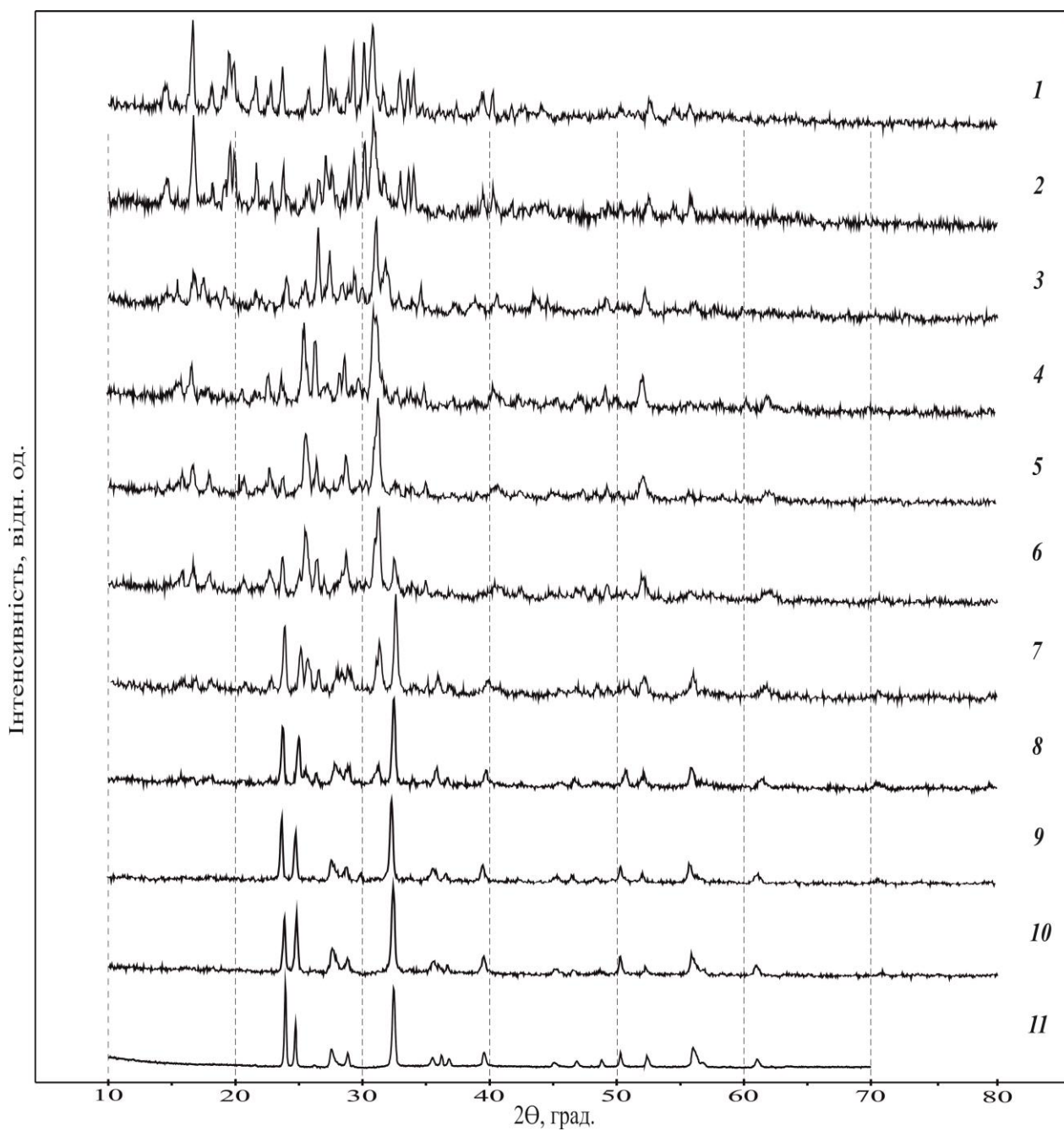


Рис. А.4. Дифрактограми зразків системи  $TlGaS_2-SiS_2$  при 670 К (в мол. %  $SiS_2$ ): 1 – 75; 2 – 66,7; 3 – 60; 4 – 55; 5 – 50; 6 – 45; 7 – 33,3; 8 – 25; 9 – 10; 10 – 5; 11 – 0

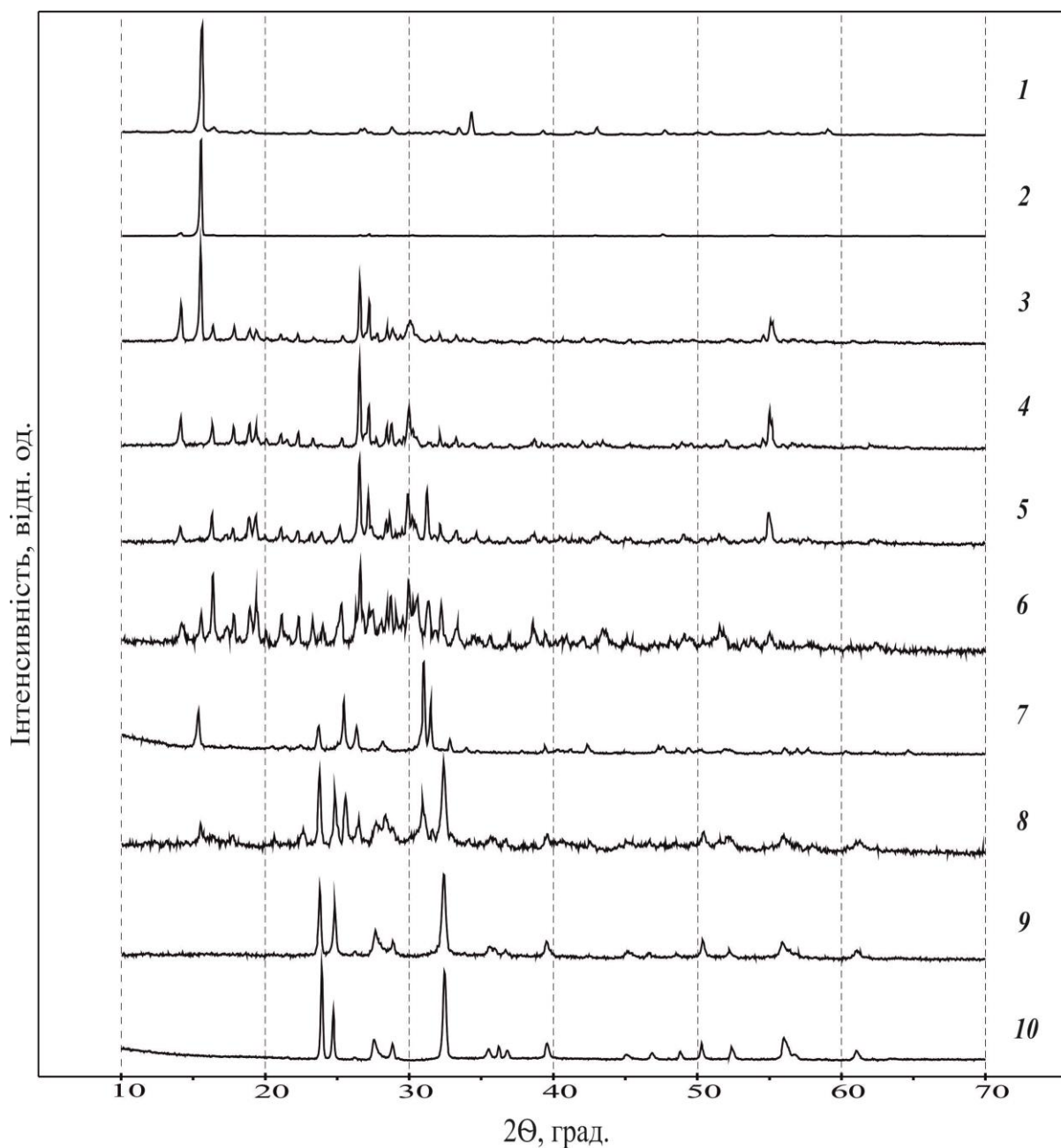


Рис. А.5. Дифрактограми зразків системи  $TlGaS_2-GeS_2$  при 670 К (в мол. %  $GeS_2$ ):  
 1 – 100; 2 – 90; 3 – 80; 4 – 75; 5 – 66,7; 6 – 65; 7 – 50;  
 8 – 35; 9 – 10; 10 – 0

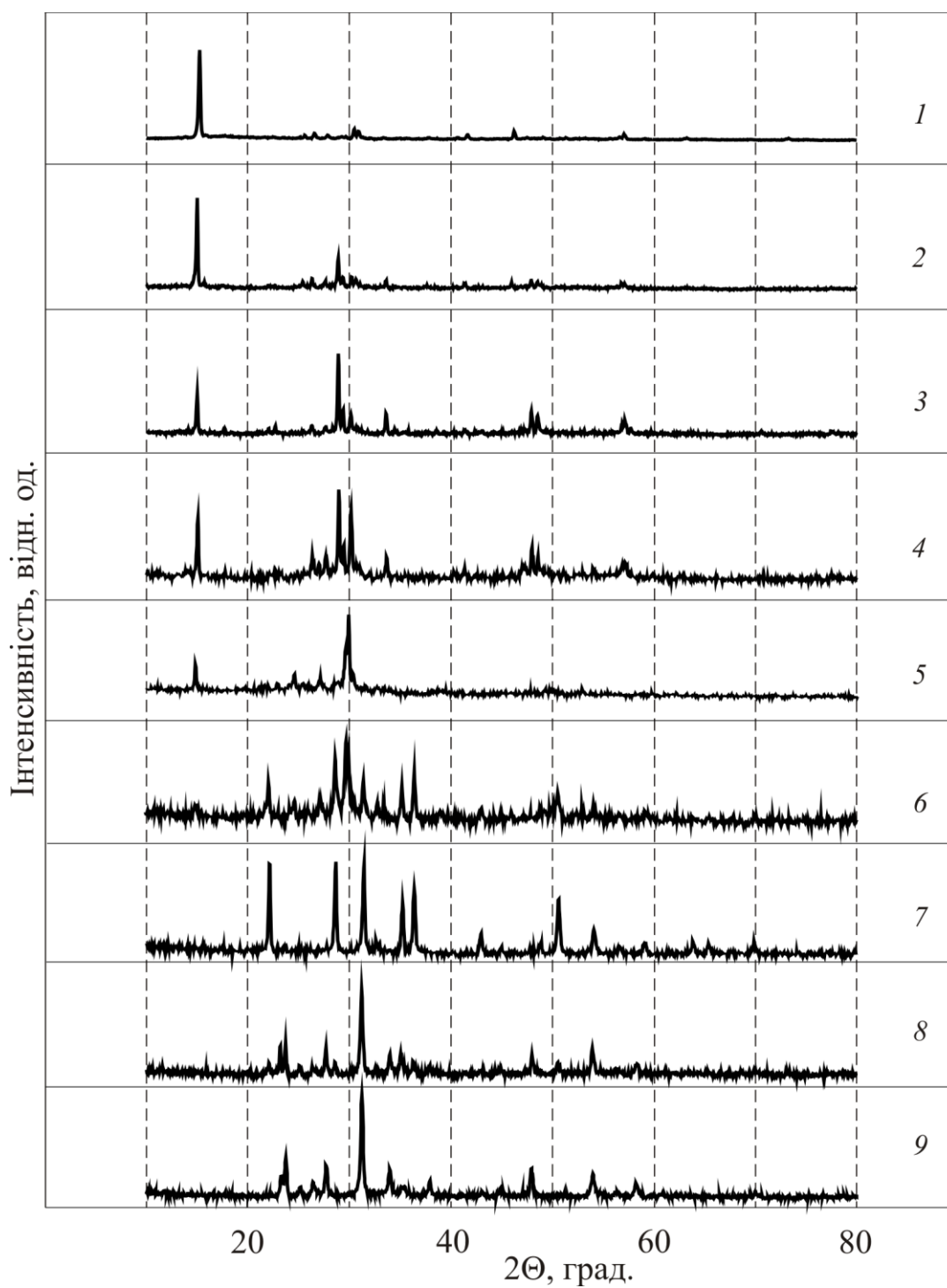


Рис. А.6. Дифрактограми зразків системи  $TlGaSe_2-GeSe_2$  при 670 К (в мол. %  $GeSe_2$ ):  
1 – 100; 2 – 95; 3 – 75; 4 – 70; 5 – 50; 6 – 40; 7 – 25;  
8 – 10; 9 – 0



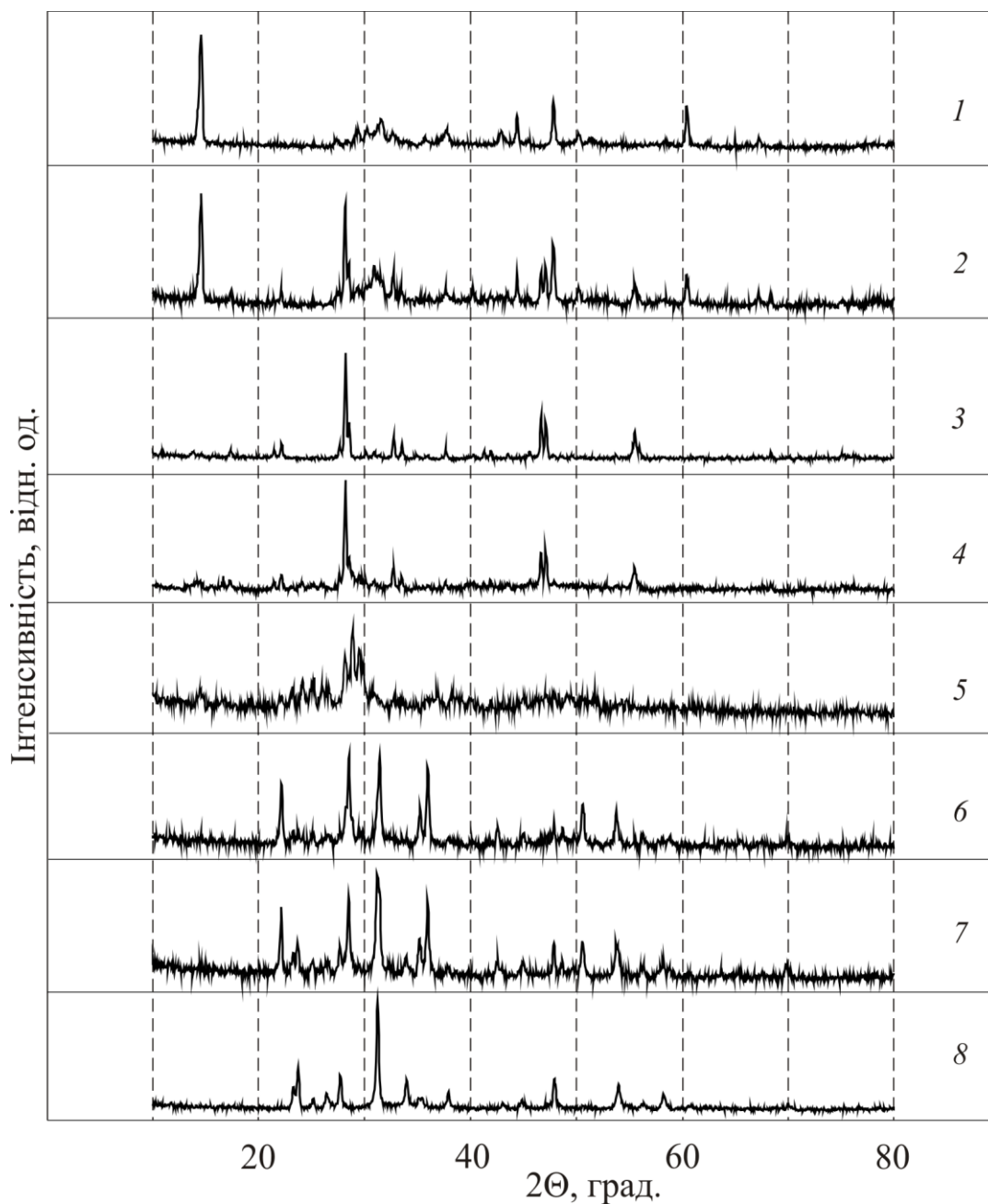


Рис. А.7. Дифрактограми зразків системи  $TlGaSe_2-SnSe_2$  при 670 К (в мол. %  $SnSe_2$ ): 1 – 100; 2 – 90; 3 – 66,7; 4 – 60; 5 – 50; 6 – 25; 7 – 20; 8 – 0

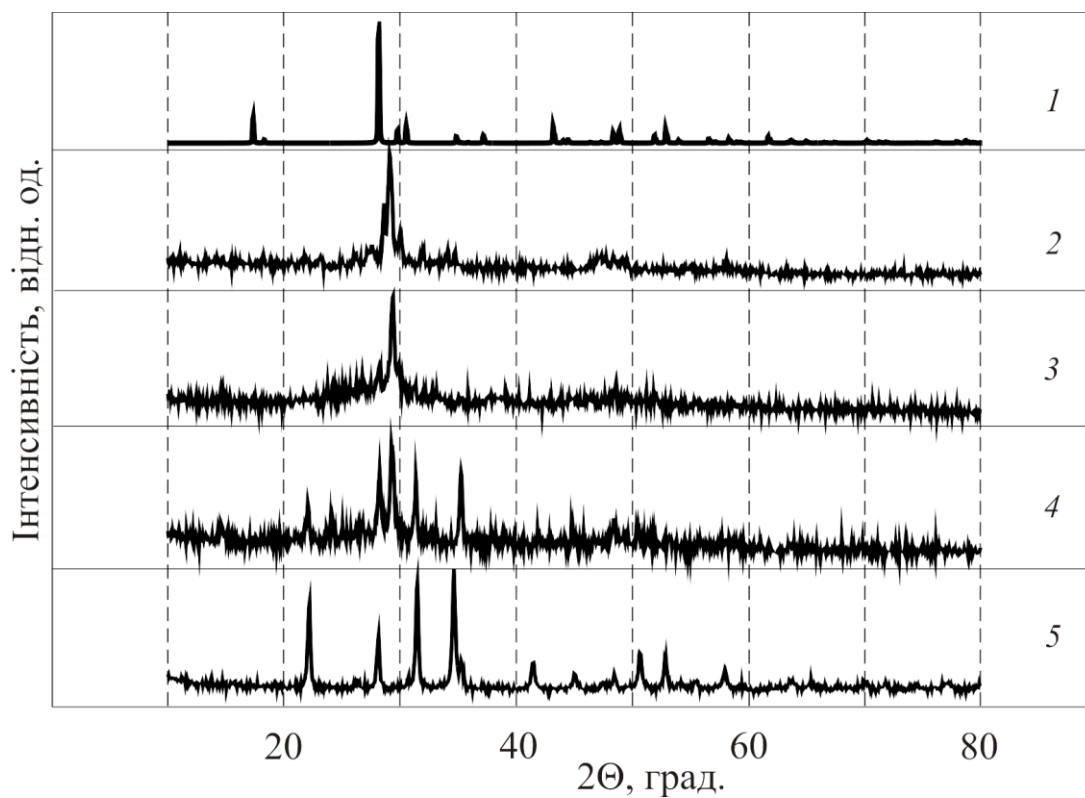


Рис. А.8. Дифрактограми зразків системи  $TlInSe_2-SiSe_2$  при 670 К (в мол. %  $SiSe_2$ ): 1 – 100; 2 – 75; 3 – 50; 4 – 45; 5 – 0

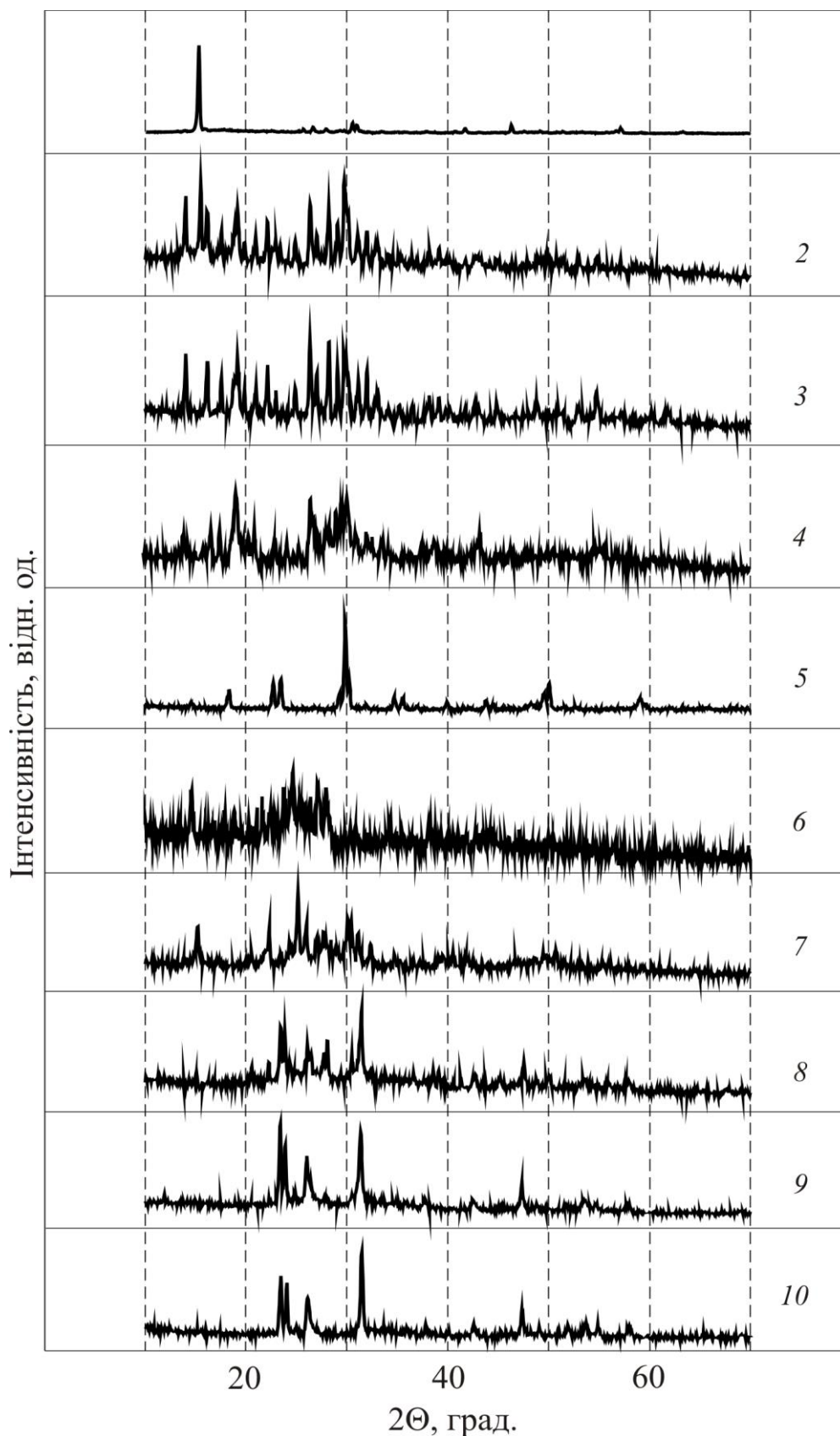


Рис. А.9. Дифрактограми сплавів системи  $TlInS_2-GeS_2$  при 670 К (в мол. %  $GeS_2$ ):  
1 – 100; 2 – 80; 3 – 75; 4 – 70; 5 – 66,7; 6 – 60; 7 – 50; 8 – 45; 9 – 25; 10 – 0

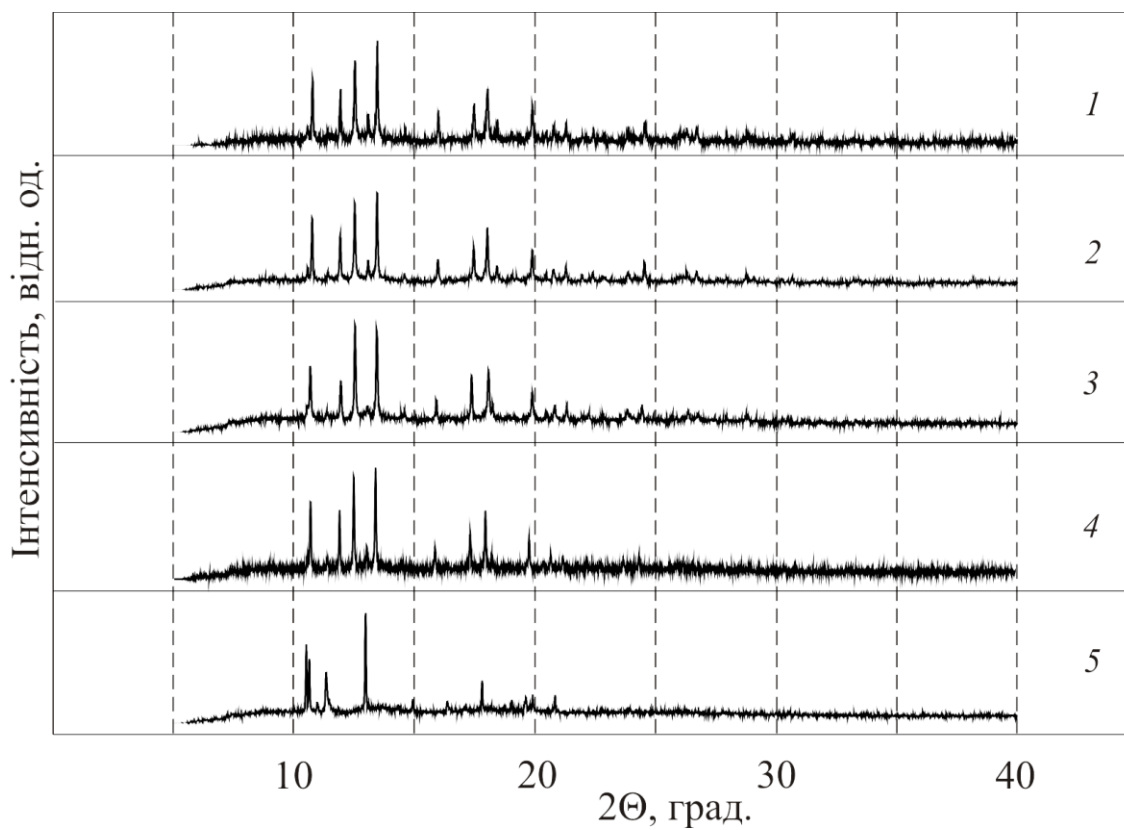


Рис. А.10. Дифрактограми сплаву  $TlInS_2$  при:  
1 – КТ; 2 – 143 К; 3 – 543 К; 4 – 743 К; 5 – 843 К

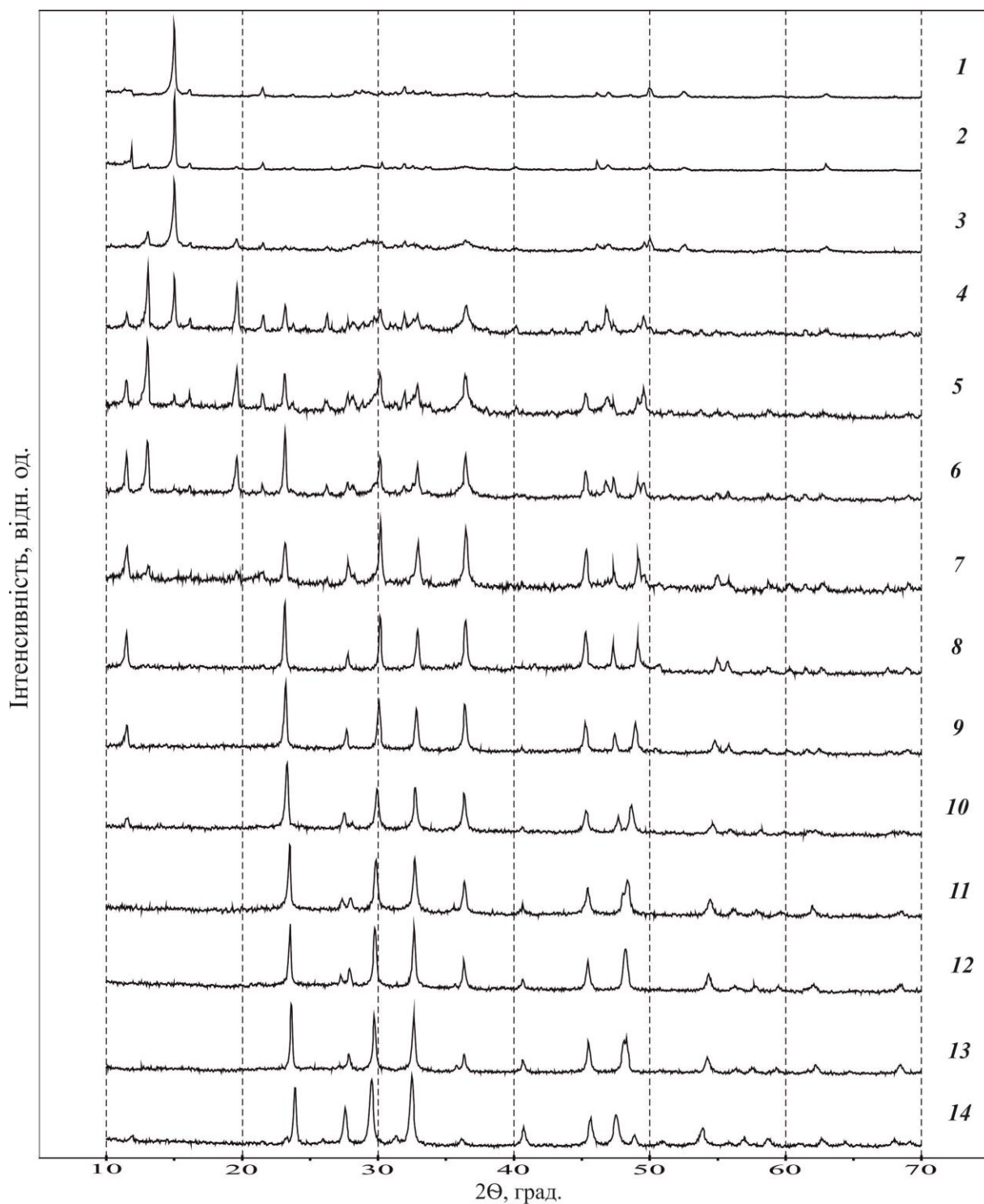


Рис. А.11. Дифрактограми зразків системи  $TlInS_2-SnS_2$  (в мол. %  $SnS_2$ ):  
1 – 100; 2 – 95; 3 – 90; 4 – 80; 5 – 75; 6 – 70; 7 – 65; 8 – 60; 9 – 50; 10 – 40;  
11 – 30; 12 – 25; 13 – 20; 14 – 0

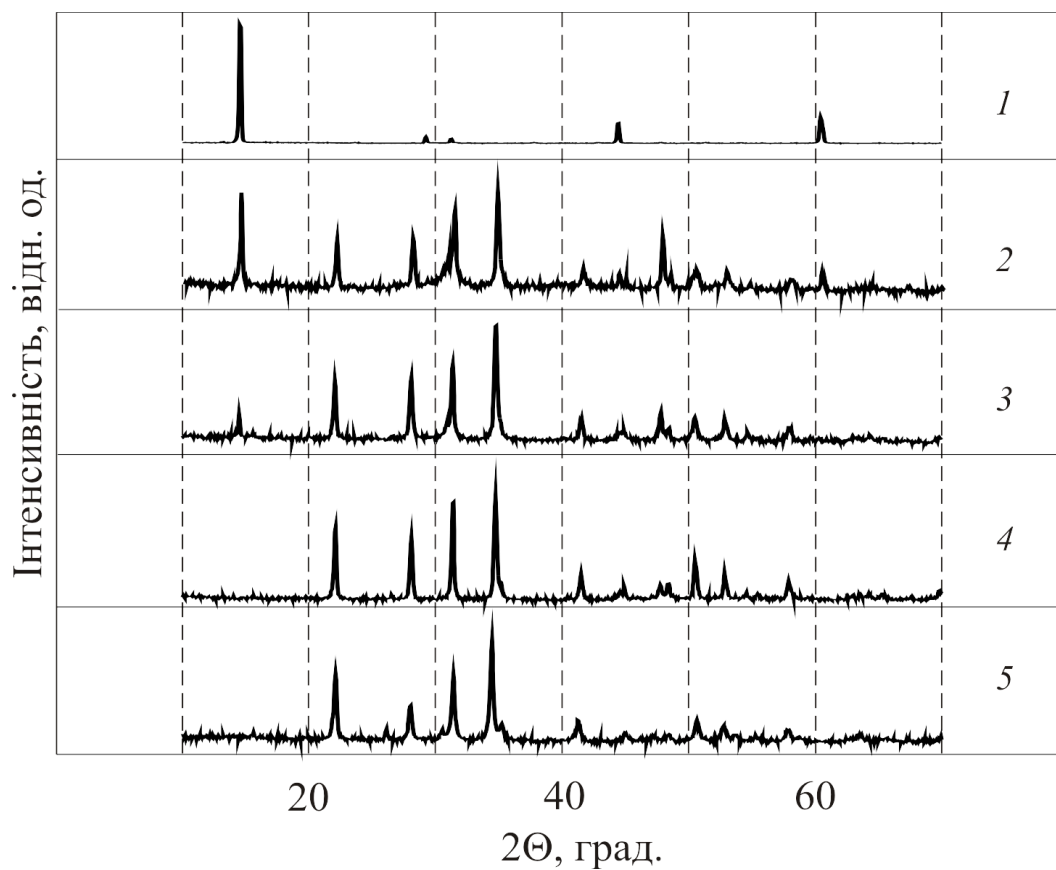


Рис. А.12. Дифрактограми зразків системи  $TlInSe_2-SnSe_2$  (в мол. %  $SnSe_2$ ):  
1 – 100; 2 – 75; 3 – 50; 4 – 25; 5 – 0

**ДЛЯ ПОДАТОК**

Наукове видання

*Піскач Людмила Василівна,  
Цісар Оксана Володимирівна,  
Марушко Лариса Петрівна*

**СИСТЕМИ  $Tl_2X-C^{III}_2X_3-D^{IV}X_2$   
( $C^{III} - Ga, In; D^{IV} - Si, Ge, Sn; X - S, Se$ )  
ТОМ 1. ФАЗОВІ РІВНОВАГИ, СКЛОУТВОРЕННЯ**

*Монографія*

*Друкується в авторській редакції*

Формат 60×84 <sup>1</sup>/<sub>16</sub>. Обсяг 6,50 ум. друк. арк., 6,33 обл.-вид. арк.  
Наклад 100 пр. Зам. 248. Виготовлювач – ФОП Гетьманчук В. Г.  
(Волинська обл., м. Луцьк, вул. Бенделіані, 1А/85)  
Реєстраційний номер облікової картки платника податків 1985703912  
Виписка з Єдиного державного реєстру юридичних осіб,  
фізичних осіб – підприємців та громадських формувань  
№ 220579230339, 09. 03. 2021 р.