

Міністерство освіти і науки України
Національний університет водного господарства та
природокористування

А. О. Селезень, Л. В. Піскач

СИСТЕМИ $Tl_2X-B^{II}X-D^{IV}X_2$

($B^{II} - Zn, Cd, Pb, Hg$; $D^{IV} - Si, Ge, Sn$; $X - S, Se, Te$)

ТОМ 1. ФАЗОВІ РІВНОВАГИ

Монографія

Рівне–2025

УДК 544.344(043.5)
С40

Рецензенти:

Барчий І. Є., доктор хімічних наук, професор, академік Української технологічної академії, Заслужений діяч науки і техніки України, завідувач кафедри неорганічної хімії Ужгородського національного університету;

Мороз М. В., доктор хімічних наук, професор, завідувач кафедри хімії та фізики Національного університету водного господарства та природокористування, м. Рівне.

*Рекомендовано науково-технічною радою Національного університету водного господарства та природокористування.
Протокол № 1/2025 від 05 лютого 2024 р.*

Селезень А. О., Піскач Л. В.

С40 Системи $Tl_2X-B^{II}X-D^{IV}X_2$ (B^{II} – Zn, Cd, Pb, Hg; D^{IV} – Si, Ge, Sn; X – S, Se, Te). Том 1. Фазові рівноваги : монографія. [Електронне видання]. – Рівне : НУВГП, 2025. – 157 с.

ISBN 978-966-327-623-6

У монографії висвітлено характер проходження фазових рівноваг у квазіпотрійних системах $Tl_2X-B^{II}X-D^{IV}X_2$ (B^{II} – Zn, Cd, Pb, Hg; D^{IV} – Si, Ge, Sn; X – S, Se, Te), які утворені відповідними квазіподвійними перерізами, фазові рівноваги в яких також наведено у цій науковій праці. У представлених системах утворюються потрійні та тетрарні сполуки, а також тверді розчини на їх основі. Протяжності для деяких з них встановлено методами фізико-хімічного аналізу. Представлено побудовані ізотермічні та вертикальні політермічні перерізи досліджуваних систем. Для окремих систем побудовані проекції поверхонь ліквідусу та просторові діаграми стану з описом характеру проходження процесів плавлення та кристалізації. Дані експериментальні матеріали послужать підґрунтям для встановлення умов для поведінки синтезу та вирощування кристалів сполук та твердих розчинів на їх основі як перспективних матеріалів для оптичних та інших напівпровідникових галузей.

Рекомендовано для фахівців у галузі хімії, фізики напівпровідників, студентів хімічних та споріднених спеціальностей, а також всіх зацікавлених вивченням хімії твердого тіла.

УДК 544.344(043.5)

ISBN 978-966-327-623-6

© А. О. Селезень, Л. В. Піскач, 2025
© Національний університет водного господарства та природокористування, 2025

Зміст

Список умових позначень та скорочень.....	5
Передмова	6
ВСТУП.....	9
РОЗДІЛ 1. ПОДВІЙНІ СИСТЕМИ $\{Tl, B^{II}, D^{IV}\}-X$ ($B^{II} - Zn, Cd, Hg, Pb$; $D^{IV} - Si, Ge, Sn$; $X - S, Se, Te$).....	11
1.1. Системи $Tl-X$ ($X - S, Se, Te$).....	11
1.2. Системи $B^{II}-X$ ($B^{II} - Zn, Cd, Hg, Pb$; $X - S, Se, Te$).....	13
1.3. Системи $D^{IV}-X$ ($D^{IV} - Si, Ge, Sn$; $X - S, Se, Te$).....	19
1.4. Висновки до розділу 1	23
1.5. Список джерел до розділу 1	25
РОЗДІЛ 2. КВАЗИПОДВІЙНІ ОБМЕЖУЮЧІ СИСТЕМИ	33
2.1. Системи $Tl_2X-B^{II}X$ ($B^{II} - Zn, Cd, Hg, Pb$; $X - S, Se$).....	33
2.2. Системи $Tl_2X-D^{IV}X_2$ ($D^{IV} - Si, Ge, Sn$; $X - S, Se, Te$).....	41
2.3. Системи $B^{II}X-D^{IV}X_2$ ($B^{II} - Zn, Cd, Hg, Pb$; $D^{IV} - Si, Ge, Sn$; $X - S, Se, Te$)	51
2.4. Висновки до розділу 2.....	63
2.5. Список джерел до розділу 2	65
РОЗДІЛ 3. ВЗАЄМОДІЯ У КВАЗИПОТРІЙНИХ СИСТЕМАХ	74
3.1. Тетрарні халькогенідні сполуки систем $A^I-B^{II}-D^{IV}-X$	74
3.2. Системи $Tl_2Se-ZnSe-D^{IV}Se_2$ ($D^{IV} - Ge, Sn$)	77
3.2.1. Система $Tl_2Se-ZnSe-GeSe_2$	77
3.2.2. Система $Tl_2Se-ZnSe-SnSe_2$	80
3.3. Системи $Tl_2X-CdX-D^{IV}X_2$ ($D^{IV} - Si, Ge, Sn$; $X - S, Se, Te$).....	83
3.3.1. Система $Tl_2S-CdS-GeS_2$	83

3.3.2. Система $\text{Tl}_2\text{S}-\text{CdS}-\text{SnS}_2$	85
3.3.3. Система $\text{Tl}_2\text{Se}-\text{CdSe}-\text{SiSe}_2$	87
3.3.4. Система $\text{Tl}_2\text{Se}-\text{CdSe}-\text{GeSe}_2$	92
3.3.5. Система $\text{Tl}_2\text{Se}-\text{CdSe}-\text{SnSe}_2$	104
3.3.6. Система $\text{Tl}_2\text{Te}-\text{CdTe}-\text{SiTe}_2$	121
3.4. Системи $\text{Tl}_2\text{X}-\text{HgX}-D^{\text{IV}}\text{X}_2$ ($D^{\text{IV}} - \text{Si, Ge, Sn; X} - \text{S, Se, Te}$)	123
3.4.1. Ізотермічні перетини систем $\text{Tl}_2\text{X}-\text{HgX}-D^{\text{IV}}\text{X}_2$ ($D^{\text{IV}} - \text{Si, Ge, Sn; X} - \text{S, Se}$)	123
3.4.2. Квазібінарні системи $\text{Tl}_2\text{SiX}_3-\text{HgX}$ ($\text{X} - \text{S, Se, Te}$)	125
3.4.3. Квазібінарні системи $\text{Tl}_2\text{GeX}_3-\text{HgX}$ ($\text{X} - \text{S, Se}$)	129
3.4.4. Квазібінарні системи $\text{Tl}_2\text{SnX}_3-\text{HgX}$ ($\text{X} - \text{S, Se}$)	130
3.5. Системи $\text{Tl}_2\text{X}-\text{PbX}-D^{\text{IV}}\text{X}_2$	132
3.5.1. Ізотермічні перерізи систем $\text{Tl}_2\text{X}-\text{PbX}-D^{\text{IV}}\text{X}_2$ при 520 К	132
3.5.2. Квазібінарні системи $\text{Tl}_2\text{SiX}_3-\text{PbX}$ ($\text{X} - \text{S, Se}$)	139
3.5.3. Квазібінарні системи $\text{Tl}_2\text{GeX}_3-\text{PbX}$ ($\text{X} - \text{S, Se}$)	140
3.5.4. Квазібінарна система $\text{Tl}_2\text{SnSe}_3-\text{PbSe}$	142
3.6. Висновки до розділу 3	143
3.7. Список джерел до розділу 3	145
ДОДАТКИ	154

Список умових позначень та скорочень

мол. % – молярні відсотки;
ат. % – атомні відсотки;
 x, y, z – координати атомів;
ПСТ – правильні системи точок;
 $a, b, c, \alpha, \beta, \gamma$ – параметри елементарних комірок сполук;
 V – об'єм елементарних комірок;
 r_a – радіус атомів;
ПГ – просторова група;
СТ – структурний тип;
НТМ – низькотемпературна поліморфна модифікація;
ВТМ – високотемпературна поліморфна модифікація;
 E_g – ширина забороненої зони (eV);
ЕРС – електрорушійна сила;
РФА – рентгенофазовий аналіз;
РСА – рентгеноструктурний аналіз;
ДТА – диференційно-термічний аналіз;
СЕМ – скануюча електронна мікроскопія;
ЕДС – енерго-дисперсійна спектроскопія.

Передмова

З метою пошуку сполук з комплексом характеристик, що могли б замінити або сприяти удосконаленню фізико-хімічних властивостей існуючих на даний час матеріалів, які знайшли своє використання в різноманітних галузях напівпровідникової техніки, постійно проводяться дослідження взаємодії між відомими перспективними речовинами.

У даній праці розглянуто фазові рівноваги у квазіпотрійних халькогеномісних системах $Tl_2X-B^{II}X-D^{IV}X$ ($B^{II} - Zn, Cd, Pb, Hg$; $D^{IV} - Si, Ge, Sn$; $X - S, Se, Te$). Сполуки та тверді розчини, які утворюються у системах, мають напівпровідникову природу.

Синтезували зразки з використанням високо-температурного методу, викорисовуючи прості речовини, які мали високу чистоту, та попередньо синтезовані бінарні меркурієвмісні халькогеніди $HgS, HgSe, HgTe$. Ступінь чистоти цинку складав 99.99%, кадмію – 99.9999%, кремнію – 99.9999%, германію – 99.9999%, олова – 99.999%, сірки – 99.997%, селену – 99.999%, телуру – 99.999%, талію – 99.99%, ртуть використовувалася марки Р-1. Сірку додатково очишали перегонкою під вакуумом. Характерний на поверхні талію оксидний шар перед синтезом знімали механічним шляхом. Для полікристалічних зразків маса наважки становила 0,7 г (для сплавів, які використовувалися лише для побудови ізотермічних перерізів) або 2 г (у випадку проведення диференційно-термічного аналізу). Підготовлена шихта на наступному етапі завантажувалася у кварцові контейнери діаметром 0.7–0.9 мм, які вакуумували до тиску 10^{-2} . Далі зразки синтезували, використовуючи муфельну піч МП–60, що має автоматичний регулятор температури типу ПР–03 (фірма «Прогрет»), або у печах шахтного типу СШОЛ з ручним регулюванням температури. Залежно від складу зразки нагрівали до високих температур (в межах 1000–1300 К – залежно від складу сплавів), при яких витримували 5 год. Для сульфуровмісних зразків при нагріванні використовували проміжні відпали. При температурі

відпалу зразки витримували 350–500 год. Далі зразки загартувували у 20-відсотковий водний розчин солі (NaCl).

Після проведеного синтезу зразки досліджували методами фізико-хімічного аналізу. Рентгенівські порошкові спектри були зняті на дифрактометрі DRON 4–13, що працює на $K\alpha$ -променях з наступним проведенням оцінки зразків методами РФА та РСА. Склади сполук підтверджували, використовуючи скануючу електронну мікроскопію (СЕМ) – для встановлення якісного складу, а також енергодисперсійну спектроскопію (ЕДС) – для кількісного складу, використовуючи електронний скануючий мікроскоп Tescan Vega 3, що здатний працювати разом з детектором $X\text{-Max}^N20$ у комплексному режимі. Мікроструктурний аналіз (МСА) здійснювали за допомогою мікротвердометра Leica VMHT Auto. Для проведення диференційно-термічного аналізу застосовували дериватограф Паулік–Паулік–Ердей або установку «Термодент Т-04», де у якості контролю для підтримки та зміни температури слугувала платина/платино-родієва (Pt/Pt–Rh) термопара.

У *першому* розділі монографії наведено аналіз відомих результатів досліджень фізико-хімічної взаємодії у бінарних системах $Tl\text{-}X$, $B^{II}\text{-}X$, $D^{IV}\text{-}X$ (B^{II} – Zn, Cd, Pb, Hg; D^{IV} – Si, Ge, Sn; X – S, Se, Te). Наведено найважливіші фізико-хімічні властивості сполук, що є компонентами досліджуваних систем.

Другий розділ містить інформацію про фізико-хімічну взаємодію в квазібінарних системах $Tl_2X\text{-}B^{II}X$, $B^{II}X\text{-}D^{IV}X_2$ та $Tl_2X\text{-}D^{IV}X_2$ (B^{II} – Zn, Cd, Pb, Hg; D^{IV} – Si, Ge, Sn; X – S, Se, Te), які є обмежуючими досліджуваних квазіпотрійних систем. Охарактеризовано тернарні сполуки, що утворюються у відповідних системах.

У *третьому* розділі наведено результати дослідження фазових рівноваг у квазіпотрійних халькогеновмісних системах $Tl_2X\text{-}B^{II}X\text{-}D^{IV}X_2$ (B^{II} – Zn, Cd, Pb, Hg; D^{IV} – Si, Ge, Sn; X – S, Se, Te). Наведено дані про тетрарні сполуки з літературних джерел та проаналізовано імовірність утворення тетрарних сполук у вказаних системах. Представлено результати вивчення рівноваг на значній кількості політермічних перерізів (найбільше типу $Tl_2D^{IV}X_3\text{-}B^{II}X$ та деяких інших) та ізотермічних перерізів при

відповідних температурах в усіх досліджуваних системах. Наведено побудовані проекції поверхонь ліквідусу квазіпотрійних систем $\text{Tl}_2\text{Se}-\text{CdSe}-\text{GeSe}_2$ та $\text{Tl}_2\text{Se}-\text{CdSe}-\text{SnSe}_2$ та просторові діаграми стану трьох підсистем $\text{Tl}_2\text{Se}-\text{CdSe}-\text{Tl}_4\text{SnSe}_4$, $\text{Tl}_4\text{SnSe}_4-\text{CdSe}-\text{Tl}_2\text{SnSe}_3$ та $\text{Tl}_2\text{SnSe}_3-\text{CdSe}-\text{SnSe}_2$.

У даній роботі, в залежності від ступеня вивчення, проведено систематизацію фазових рівноваг у системах $\text{Tl}_2\text{X}-\text{B}^{\text{II}}\text{X}-\text{D}^{\text{IV}}\text{X}_2$ (B^{II} – Zn, Cd, Pb, Hg; D^{IV} – Si, Ge, Sn; X – S, Se, Te).



Національний університет
водного господарства
та природокористування

ВСТУП

Сучасний науково-технічний прогрес нерозривно пов'язаний з розвитком напівпровідникового матеріалознавства, пріоритетним завданням якого є виявлення перспективних матеріалів, що володіють цінними властивостями. Основою пошуку нових сполук з комплексом необхідних для практичного використання параметрів є дослідження діаграм стану багатокомпонентних систем. У цьому відношенні істотне місце відводиться халькогенідним сполукам, які є цікавими для застосування у певних затребуваних галузях. Дослідження складних халькогенідних квазіпотрійних систем $Tl_2X-B^{II}X-D^{IV}X_2$ (B^{II} – Zn, Cd, Pb, Hg; D^{IV} – Si, Ge, Sn; X – S, Se, Te), результати яких представлені у цій монографії, є важливими для матеріалознавства оскільки у цих системах знайдено існування ряду нових тернарних, тетрарних сполук та твердих розчинів. У подібних халькогенідних квазіпотрійних системах виявлено утворення тетрарних сполук з Купрумом, Аргентумом, Талієм, лужними металами різного мольного співвідношення елементів, наприклад 2:1:1:4 ($Cu_2CdGeSe_4$, Ag_2FeSnS_4 , $Tl_2HgGe(Sn)Te_4$, $Li_2CdGe(Sn)Se_4$, 2:1:2:6 ($Na_2CdGe_2S(Se)_6$) чи 2:1:3:8 ($Cu_2CdSn_3S_8$, $Ag_2FeSn_3S_8$, $Cs_2CdGe_3Se_8$). Ці тетрарні сполуки є анізотропними, мають високу термічну стабільність, володіють оптичними властивостями, що робить їх потенційними претендентами для використання у напівпровідниковій техніці.

В монографії представлено узагальнення результатів дослідження фазових рівноваг у системах $Tl_2X-B^{II}X-D^{IV}X_2$ (B^{II} – Zn, Cd, Pb, Hg; D^{IV} – Si, Ge, Sn; X – S, Se, Te) за період вивчення 2010–2024 роки. На основі поданого матеріалу захищено дві кандидатські дисертації, що виконувалися у Волинському національному університеті імені Лесі Українки, на теми: «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)» та «Фазові рівноваги в системах $Tl_2Se-CdSe-Si(Ge, Sn)Se_2$ та споріднених, кристалічна структура і властивості проміжних фаз». Наведена інформація про характер фазової взаємодії у досліджуваних системах дає можливість

встановити температурні та концентраційні межі існування нових тетрарних проміжних сполук та твердих розчинів із подальшим вивченням властивостей та прогнозуванням їх практичного застосування; вибрати методи і умови росту монокристалів цих фаз.



Національний університет
водного господарства
та природокористування

РОЗДІЛ 1. ПОДВІЙНІ СИСТЕМИ $\{Tl, B^{II}, D^{IV}\}-X$ ($B^{II} - Zn, Cd, Hg, Pb$; $D^{IV} - Si, Ge, Sn$; $X - S, Se, Te$)

Перший розділ монографії містить інформацію про фазові рівноваги у подвійних халькогеновмісних системах $Tl-S(Se, Te)$, $Zn(Cd, Hg, Pb)-S(Se, Te)$, $Si(Ge, Sn)-S(Se, Te)$, у котрих виявлено утворення подвійних сполук типу Tl_2X , $B^{II}X$ та $D^{IV}X_2$ ($B^{II} - Zn, Cd, Hg, Pb$; $D^{IV} - Si, Ge, Sn$; $X - S, Se, Te$).

1.1. Системи $Tl-X$ ($X - S, Se, Te$)

Існують численні роботи щодо діаграми **Tl-S**, згідно яких до 50 ат. % S ідентифіковано три проміжні фази: Tl_2S , Tl_4S_3 і TlS ; при вищих концентраціях сірки виявлено ще одну чи дві сполуки: TlS_2 [1] Tl_2S_3 і Tl_2S_5 [2]. Критичний аналіз цих літературних даних проведено в роботі [3], де вказується на термодинамічну нестабільність деяких сполук (рис. 1.1; фазові поля представлено в межах інтервалу 0–50 ат. % S). Подвійна сполука Tl_2S однозначно характеризується конгруентним типом плавлення при 727 К [3] та кристалізується в ЛГ R3 [4; 5] (табл. 1.1).

Останні огляди по системах **Tl-Se(Te)** були проведені у роботі [6], в якій підтверджено попередні відомості про утворення сполук: $Tl_2Se(Te)$, $TlSe(Te)$, $Tl_2Se(Te)_3$ [7–12] та додано власні результати, де дослідження цих систем проводилися методом

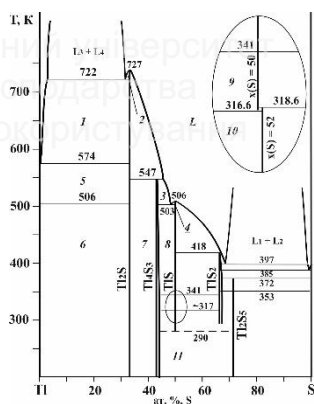


Рис. 1.1. Діаграма стану системи Tl-S [3]:
 1 – Tl + Tl_2S , 2 – L + Tl_2S ,
 3 – L + Tl_4S_3 , 4 – L + BTM2-TlS,
 5 – BTM-Tl + Tl_2S , 6 – HTM-Tl + Tl_2S , 7 – Tl_2S + Tl_4S_3 ,
 8 – Tl_4S_3 + BTM2-TlS,
 9 – Tl_4S_3 + BTM1-TlS,
 10 – Tl_4S_3 + HTM-TlS,
 11 – Tl_4S_3 + HTM- Tl_2S_5

електро-рушійної сили (ЕРС) (рис. 1.2, 1.3). Сполука Tl_2Se характеризується конгруентним типом плавлення [6–9] (згідно [6] при 663 К) та незначною розчинністю. Автори роботи [10] повідомляють, що вона плавиться інконгруентно при 520 К, утворюючи незначну двофазну область з γ -фазою стехіометричного складу Tl_5Se_3 табл. 1.1.

Tl_2Te характеризується конгруентним типом плавлення (при 698 К згідно [11]), хоча у деяких раніших дослідженнях цю сполуку вважали нестабільною, тому рентгенівські ефекти Tl_2Te приписували саме для Tl_5Te_3 [12]. Однак в роботах [13; 14] підтверджено термодинамічну стабільність Tl_2Te та Tl_5Te_3 з температурами конгруентного плавлення 687 К та 708 К та стійким складом, що добре узгоджується з даними [6].

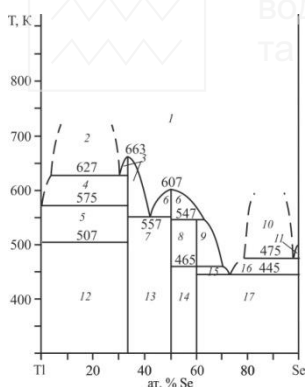


Рис. 1.2. Діаграма стану системи Tl–Se [7]:

- 1 – L, 2 – L_1+L_2 , 3 – $L+Tl_2Se$,
- 4 – $L+Tl_2Se$, 5 – $BTM-Tl+Tl_2Se$,
- 6 – $L+TlSe$, 7 – $Tl_2Se+TlSe$,
- 8 – $TlSe+BTM-Tl_2Se_3$, 9 – $L+BTM-Tl_2Se_3$,
- 10 – L_3+L_4 , 11 – $L+Se$,
- 12 – $BTM-Tl+Tl_2Se$,
- 13 – $Tl_2Se+TlSe$, 14 – $TlSe+HTM-Tl_2Se_3$,
- 15 – $L+HTM-Tl_2Se_3$,
- 16 – $L+Se$, 17 – $HTM-Tl_2Se_3+Se$

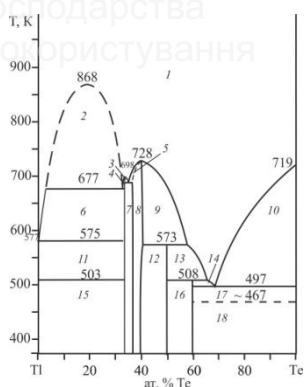


Рис. 1.3. Діаграма стану системи Tl–Te [11]:

- 1 – L, 2 – L_1+L_2 , 3, 4 – $L+Tl_2Te$,
- 5 – $L+Tl_5Te_3$, 6 – $L+Tl_2Te$,
- 7 – $Tl_2Te+Tl_5Te_3$, 8 – Tl_5Te_3 ,
- 9 – $L+Tl_5Te_3$, 10 – $L+BTM-Te$,
- 11 – $BTM-Tl+Tl_2Te$,
- 12 – Tl_5Te_3+TlTe , 13 – $L+TlTe$,
- 14 – $L+Tl_2Te_3$, 15 – $HTM-Tl+Tl_2Te$,
- 16 – $Tl_2Te+Tl_2Te_3$,
- 17 – $Tl_2Te_3+BTM-Te$,
- 18 – $Tl_2Te_3+HTM-Te$,

Структура Tl_2Se тетрагональна, шарувата (табл. 1.1). Для неї властиво укладання шарами атомів Tl та Se , між якими можуть заселятися атоми Se , що впливає на властивості даної сполуки. Зв'язок $\text{Tl}-\text{Se}$, сильніший іонного та має ковалентну складову, оскільки сума іонних радіусів Tl^+ та Se^{2-} дещо вища від такої, що спостерігається експериментально згідно з результатами, наведеними у [15]. Tl_2Te кристалізується в моноклінній структурі [16] (табл. 1.1).

Таблиця 1.1

Основні фізико-хімічні дані сполук Tl_2X ($\text{X} - \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$)

Сполука	ПГ	Параметри комірки, нм			E_g, eV
		a	b	c	
Tl ₂ S	R3 [4]	1,2150	-	1,8190	1,2 [5]
Tl ₂ Se	P4/ncc [15]	0,852	-	1,268	1,01 [17]
Tl ₂ Te	C2/c [16]	1,56621(9)	0,8987(4)	3,1196(2)	0,64 [18]
		$\beta = 100,761(7)^\circ$			

Подвійні сполуки, що мають формульний склад Tl_2X володіють перспективним комплексом властивостей для їхнього практичного використання [5; 17; 18].

1.2. Системи $B^{\text{II}}-\text{X}$ ($B^{\text{II}} - \text{Zn}, \text{Cd}, \text{Hg}, \text{Pb}; \text{X} - \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$)

Діаграми стану систем $B^{\text{II}}-\text{X}$, де $B^{\text{II}} - \text{Zn}, \text{Cd}, \text{Hg}, \text{Pb}; \text{X} - \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$, досліджені в повному концентраційному інтервалі. У цих системах виявлено по одній сполуці еквімолярного складу, які плавляться з відкритим максимумом [7], при температурах значно вищих від температур плавлення вихідних компонентів та з невеликою розчинністю (рис. 1.4–1.9). Ці сполуки з вихідними компонентами утворюють вироджені евтектики. Також для даних систем типовим є утворення у них зон розшарування в області рідини як зі сторони халькогенідної сполуки (сірки, селену, телуру), так і з боку речовин на основі $B^{\text{II}} -$ елементів, наприклад, ртуті, в системах $\text{Hg}-\text{X}$.

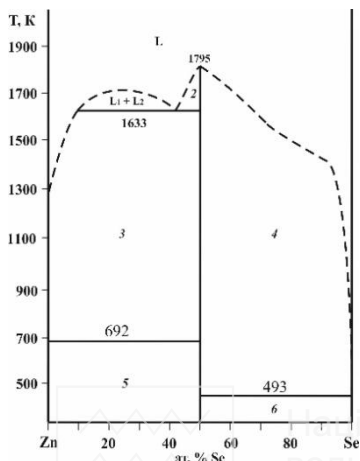


Рис. 1.4. Діаграма стану системи Zn-Se [6]:

1 – L, 2, 3, 4 – L + ZnSe,
5 – Zn + ZnSe,
6 – ZnSe + Se

Квазібінарну систему Cd-S через високу пружність парів сірки не вдалося побудувати у повному інтервалі концентрацій.

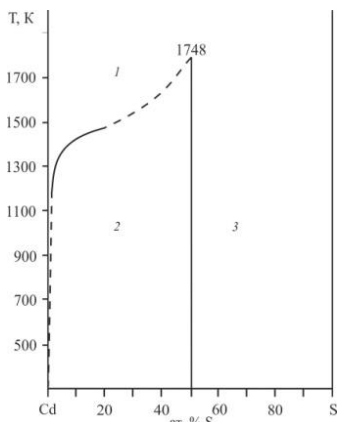


Рис. 1.5. Діаграма стану системи Cd-S [20]: 1 – L, 2 – L + CdS, 3 – не виявлено

У дослідженні [19] було проведено повний огляд літератури та подано термодинамічну оцінку подвійної системи Zn-Se. Температура конгруентного плавлення для подвійної сполуки ZnSe складає 1793 K. Існує три різні поліморфні модифікації ZnSe, які відповідають структурам цинкової обманки (сфалериту), що стійка до температури плавлення; хлориду натрію, що стабільна лише при високих тисках, і третя – зі структурою вюрциту, що є метастабільною при будь-яких температурах та тисках [7].

А лише до 50 ат. % S, як представлено на рис. 1.5 [20]. Подвійна сполука CdS, що утворюється в цій системі, при температурі 1253 K починає сублимувати, тому для встановлення її температури плавлення було використано атмосферу високого тиску [20; 21]. CdS плавиться при температурі 1748 K [20].

Діаграми стану для подвійних халькогенідних систем Cd(Hg)-X (X – S, Se, Te) наведено на відповідних рисунках (рис. 1.6–1.8).

Температури конгруентного плавлення сполук стехіометричного складу $B^{II}X$ в цих системах згідно результатів, поданих в оглядовій монографії [7], становлять: для CdSe – 1512 К, для CdTe – 1385 К, HgS – 1093 К, HgSe – 1072 К та для HgTe – 943 К.

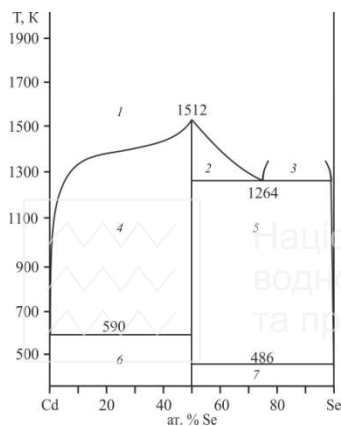


Рис. 1.6. Діаграма стану системи Cd–Se [7]:

1 – L, 2 – L + CdSe, 3 – $L_1 + L_2$,
4, 5 – L + CdSe, 6 – Cd + CdSe,
7 – CdSe + Se

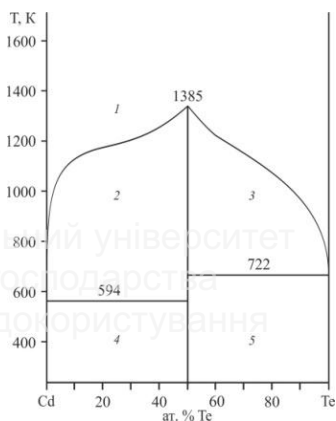


Рис. 1.7. Діаграма стану системи Cd–Te [7]:

1 – L, 2 – L + CdTe,
3 – L + CdTe, 4 – Cd + CdTe,
5 – CdTe + Te

Сполуки $B^{II}X$ (B^{II} – Zn, Cd, Hg; X – S, Se, Te) кристалізуються переважно у структурі сфалериту або вюрциту. Кристалохімічні та деякі фізичні дані згідно [7] для сполук систем $B^{II}-X$ наведено в табл. 1.2. Для бінарних халькогенідів кадмію та цинку характерним є утворення політипів [7]. Загалом у рядах $Zn \rightarrow Cd \rightarrow Hg$ та $S \rightarrow Se \rightarrow Te$ закономірно змінюються фізико-хімічні властивості. Так, спостерігається зміна температури плавлення для сполук даного ряду в сторону її пониження (1793 К для ZnSe, 1512 К для CdSe та 1072 К для HgSe) або зменшення енергії активації від 2,7 для ZnSe до 0,02 еВ для HgTe відповідно (табл. 1.2).

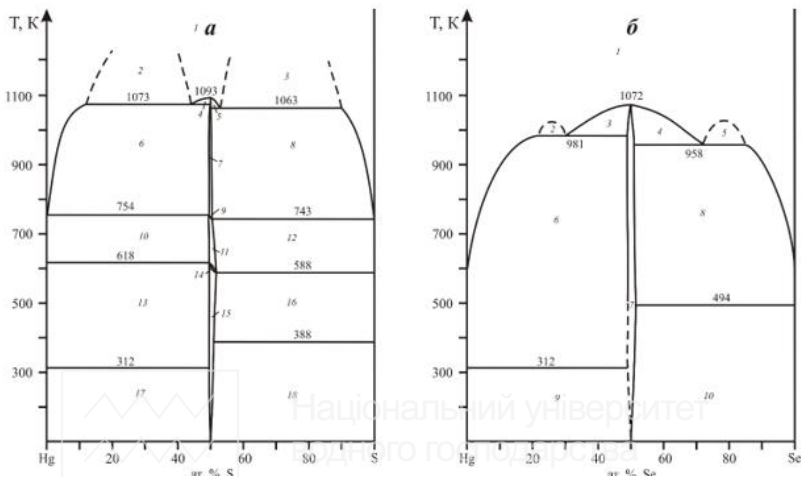


Рис. 1.8. Діаграми стану систем Hg–S (а) [7], Hg–Se (б) [7]:
 (а): 1 – L, 2 – $L_1 + L_2$, 3 – $L_3 + L_4$, 4 – $L + \gamma\text{-HgS}$, 5 – $L + \gamma\text{-HgS}$,
 6 – $L + \gamma\text{-HgS}$, 7 – $\gamma\text{-HgS}$, 8 – $L + \gamma\text{-HgS}$, 9 – $\gamma\text{-HgS} + \beta\text{-HgS}$, 10 – $\gamma\text{-Hg} + \beta\text{-HgS}$,
 11 – $\beta\text{-HgS}$, 12 – $\beta\text{-HgS} + \gamma\text{-S}$, 13 – $\beta\text{-Hg} + \alpha\text{-HgS}$, 14 – $\beta\text{-HgS} + \alpha\text{-HgS}$,
 15 – $\alpha\text{-HgS}$, 16 – $\alpha\text{-HgS} + \beta\text{-S}$, 17 – $\alpha\text{-Hg} + \alpha\text{-HgS}$, 18 – $\alpha\text{-HgS} + \alpha\text{-S}$;
 (б): 1 – L, 2 – $L_1 + L_2$, 3 – $L + \text{HgSe}$, 4 – $L + \text{HgSe}$, 5 – $L_3 + L_4$,
 6 – $L + \text{HgSe}$, 7 – HgSe , 8 – $L + \text{HgSe}$, 9 – $\text{Hg} + \text{HgSe}$, 10 – $\text{HgSe} + \text{Se}$.

З приводу кристалічної структури меркурієвмісних сполук, то варто згадати, що для них характерна кристалізація в структурі сфалериту. До 600 К $\alpha\text{-HgS}$ [7] має структуру кіноварі, яка також характерна для HgSe при високому тиску (рис. 1.8, а, б). Структура кіноварі характеризується гексагональною чи тригональною коміркою, але значно відрізняється від структури вюрцити тим, що складається зі спіралеподібних «зигзагів», з'єднаних містками ($-\text{Hg}-\text{S}-$) у ланцюги, які тягнуться вздовж осі z, подібно ланцюгам у структурі селену. «Крок» спіралі дорівнює 6 атомам. Окремі ланцюги у структурі кіноварі розташовані таким чином, що кожен атом одного сорту оточений спотвореним октаедром з

шести атомів іншого сорту, і структура нагадує спотворений тип NaCl [7].

Взаємодія в системах $Pb-X$ ($X = S, Se$) є аналогічною до інших систем $B^{II}-X$ (рис. 1.9, *a, б*), тут має місце вища стійкість двовалентного Плюмбуму у порівнянні з його чотиривалентною формою [7; 22–26]. Представлені результати – це в основному огляди з попередніх досліджень. PbS плавиться при 1391 [23], а PbSe – при 1352 К [25]. Ці сполуки при нормальних умовах володіють однаковим типом структури (NaCl) [7; 27; 28]; однак у них може відбуватися трансформація до інших близьких СТ: GeS чи SnS, CsCl чи TiI [28–31].

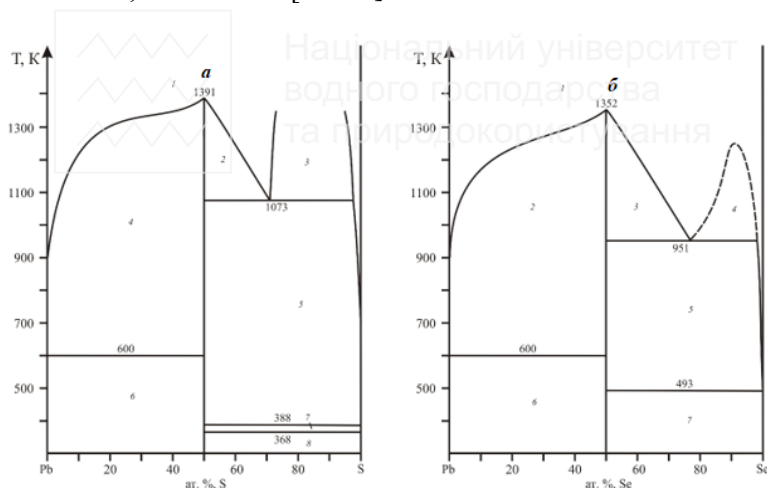


Рис. 1.9. Діаграми стану систем Pb–S (*а*) [23], Pb–Se (*б*) [25]:
(а): 1 – L, 2 – L+PbS, 3 – L_1+L_2 , 4 – L+PbS, 5 – L+PbS, 6 – Pb+PbS,
 7 – $\beta\text{-S}+\text{PbS}$, 8 – $\alpha\text{-S}+\text{PbS}$
(б): 1 – L, 2 – L+PbSe, 3 – L+PbSe, 4 – L_1+L_2 , 5 – L+PbSe,
 6 – Pb+PbSe, 7 – Se+PbSe

Кристалізо-хімічні властивості сполук $B^{II}X$ та PbX ($B^{II} = Zn, Cd, Hg; X = S, Se, Te$) наведені в табл. 1.2.

Сполуки $B^{II}X$ є класичними матеріалами для напівпровідникової техніки і широко використовуються на практиці [32–35].

Таблиця 1.2

Основні фізико-хімічні дані для сполук $B^{II}X$

Сполука	ПГ	Параметри комірки, нм		E_g , eB
		a	c	
CdS	$F\text{-}43m$ [7]	0,5830	-	2,4 [7]
	$P6_3mc$ [7]	0,41348	0,67490	-
ZnSe	$F\text{-}43m$ [7]	0,56687	-	2,7 [7]
	$P6_3mc$ [7]	0,4010	0,654	-
CdSe	$F\text{-}43m$ [7]	0,6084	-	1,8 [7]
	$P6_3mc$ [7]	0,4309	0,7021	-
CdTe	$F\text{-}43m$ [7]	0,6481	-	1,57 [35]
	$P6_3mc$ [7]	0,4570	0,747	-
HgS	$F\text{-}43m$ [7]	0,5852	-	-
	$P3_12_1$ [7]	0,4146	0,9497	2,0 [7]
HgSe	$F\text{-}43m$ [7]	0,6074	-	0,07 [7]
HgTe	$F\text{-}43m$ [7]	0,6460	-	0,02 [7]
PbS	$F\text{-}m3m$ [27]	0,6011	-	0,41 [35]
PbSe	$F\text{-}m3m$ [27]	0,6224	-	0,29 [35]

ZnSe використовують при виготовленні інфрачервоних лазерів [36], нанопорошків, для створення оптично прозорої кераміки з підвищеною механічною міцністю, яка здатна пропускати електромагнітне випромінювання [37–39]. Так, склади на базі ZnS/CdS є відомими люмінофорами, що використовують для виготовлення фотоопорів і фотопотенціометрів; особливі марки таких складів і їх суміші застосовуються в електронно-променевих приладах [40]; тверді розчини CdS_xSe_{1-x} – для виготовлення лазерів з частотою генерації, що змінюється [41]. Відоме їх використання в ролі матеріалів силової оптики, вузькополосних оптичних фільтрів [42] тощо. CdSe використовують для виготовлення фотоелектрохімічних елементів, газових сенсорів, фотопровідників, тонкоплівкових транзисторів, детекторів гамма-випромінювання, великоекранних рідкокристалічних дисплеїв тощо [43], також широко застосовують як барвник при

фарбуванні скла, оскільки надає йому жовто-червоного забарвлення [44]. HgTe в поєднанні із CdTe є основним матеріалом, що використовується для інфрачервоних детекторів [45–47]. Крім того, сполуки $B^{\text{II}}X$ знайшли своє використання як елементи установок сонячних батарей, як оптичні та лазерні матеріали [48–52].

Сполуки PbX є перспективними матеріалами для створення термоелектричних пристроїв [53; 54]. Також PbS і PbSe є чутливими матеріалами для близького та середнього ІЧ-діапазонів. Тверді розчини заміщення на їх основі здатні цілеспрямовано регулювати свої фотоелектричні та спектральні характеристики шляхом зміни складу [27].

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

Подвійні сполуки складу $D^{\text{IV}}X_2$ утворюються у системах $D^{\text{IV}}-X$ [7].

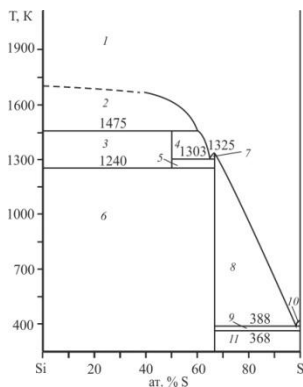


Рис. 1.10. Діаграма стану системи Si-S [55]

1 – L, 2 – L+Si, 3 – Si+SiS, 4 – L+SiS,
5 – SiS+SiS₂, 6 – Si+SiS₂, 7 – L+SiS₂,
8 – L+SiS₂, 9 – SiS₂+BTM-S,
10 – L+BTM-S, 11 – SiS₂+HTM-S

Крім цього, у всіх предсталених нижче системах (за винятком системи Si-Te) реалізуються сполуки при еквімолярному співвідношенні вихідних компонентів, що відповідає співвідношенню (1:1).

Однак стабільними вони є для германій- та станумвмісних халькогенідних перерізів. Ці сполуки характеризуються ендотермічністю – розкладом при температурах вищих за 1100–

1200 К. До того ж сполуки SiS та GeS утворюється інконгруентно (рис. 1.10–1.11).

Сполука SiS_2 є термодинамічно стабільною в системі **Si–S** і утворюється конгруентно при 1325 К (рис. 1.10) [55; 56].

У системі **Ge–S** (рис. 1.11) відомо про утворення сполук GeS та GeS_2 [7]. Сполука GeS_2 характеризується конгруентним типом плавлення при 1123 К.

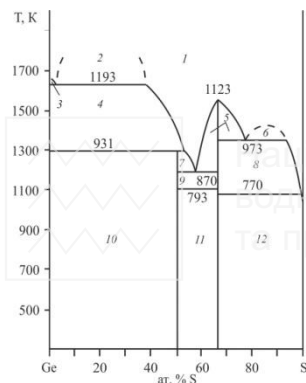


Рис. 1.11. Діаграма стану системи **Ge–S** [7]:

- 1 – L , 2 – $L_1 + L_2$, 3, 4 – $L + \text{Ge}$,
 5 – $L + \text{GeS}_2$, 6 – $L_3 + L_4$,
 7 – $L + \text{GeS}$, 8 – $L + \text{GeS}_2$,
 9 – $\text{BTM-GeS} + \text{GeS}_2$,
 10 – $\text{Ge} + \text{GeS}$, 11 – $\text{HTM-GeS} + \text{GeS}_2$, 12 – $\text{GeS}_2 + \text{S}$

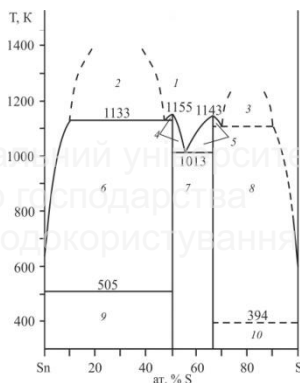


Рис. 1.12. Діаграма стану системи **Sn–S** [56]:

- 1 – L , 2 – $L_1 + L_2$, 3 – $L_3 + L_4$,
 4 – $L + \text{SnS}$, 5 – $L + \text{SnS}_2$,
 6 – $L + \text{SnS}$, 7 – $\text{SnS} + \text{SnS}_2$,
 8 – $L + \text{SnS}_2$, 9 – $\text{Sn} + \text{SnS}$,
 10 – $\text{SnS}_2 + \text{S}$

У подвійній системі **Sn–S** (рис. 1.12), досліджений авторами роботи [56], наведено відповідні інформативні дані щодо характеру утворення подвійних, зокрема станувмісних халькогенідів SnS та SnS_2 . Для бінарної сполуки станум(IV) сульфід – SnS_2 – властивий конгруентний тип плавлення при температурі 1143 К.

Сполуки $\text{Si}(\text{Ge}, \text{Sn})\text{Se}_2$, що утворюються у відповідних халькогенідних системах **Si–Se**, **Ge–Se** та **Sn–Se**, діаграми стану яких зображені на рис. 1.13–1.15, володіють незначною гомогенністю, мають конгруентний тип плавлення при температурах 1245, 1013 та 948 К для SiSe_2 , GeSe_2 та SnSe_2 відповідно [56–58].

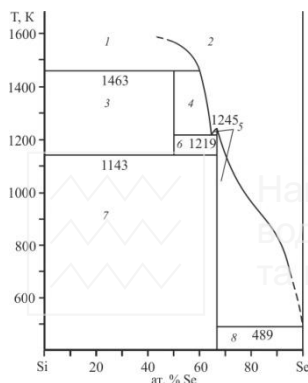


Рис. 1.13. Діаграма стану системи Si–Se [57]:
 1 – $L_1 + L_2$, 2 – L , 3 – $\text{Si} + \text{SiSe}$,
 4 – $L + \text{SiSe}$, 5 – $L + \text{SiSe}_2$,
 6 – $\text{SiSe} + \text{SiSe}_2$, 7 – $\text{Si} + \text{SiSe}_2$,
 8 – $\text{SiSe}_2 + \text{Se}$

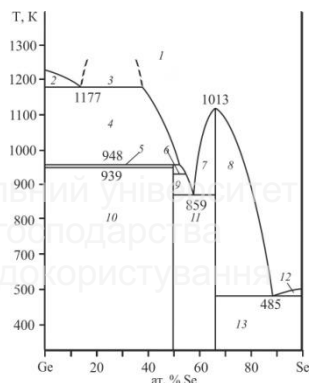


Рис. 1.14. Діаграма стану системи Ge–Se [56]:
 1 – L , 2 – $L + \text{Ge}$,
 3 – $L_1 + L_2$, 4 – $L + \text{Ge}$, 5 – $\text{BTM-Ge} + \text{GeSe}$, 6 – $L + \text{BTM-GeSe}$,
 7, 8 – $L + \text{GeSe}_2$, 9 – $L + \text{HTM-GeSe}$,
 10 – $\text{Ge} + \text{HTM-GeSe}$,
 11 – $\text{HTM-GeSe} + \text{GeSe}_2$,
 12 – $L + \text{Se}$, 13 – $\text{GeSe}_2 + \text{Se}$

Згідно [59] силіцій (IV) телурид (SiTe_2) утворюється інконгруентно при 705 К (рис. 1.16) та кристалізується в тригональній просторовій групі $P\bar{3}m1$ (СТ CdI_2). В роботах [60; 61] наведено дані утворення у системі Si–Te лише однієї інконгруентної сполуки, що відповідає складу Si_2Te_3 . Для цієї сполуки характерне утворення при температурі 1158 К або при 1165 К відповідно.

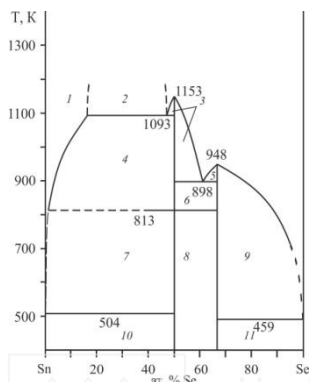


Рис. 1.15. Діаграма стану системи Sn-Se [58]:

- 1 – L, 2 – $L_1 + L_2$, 3, 4 – $L + BTM-SnSe$,
 5 – $L + SnSe_2$,
 6 – $BTM-SnSe + SnSe_2$,
 7 – $L + HTM-SnSe$,
 8 – $HTM-SnSe + SnSe_2$,
 9 – $L + SnSe_2$, 10 – $Sn + SnSe$,
 11 – $SnSe_2 + Se$

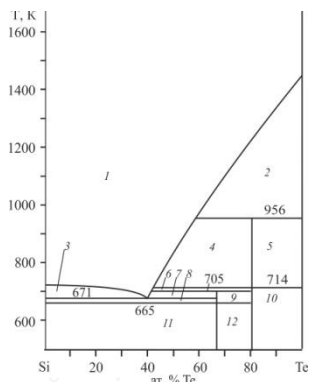


Рис. 1.16. Діаграма стану системи Si-Te [59]:

- 1 – L, 2 – $L + Te$, 3 – $L + Si$,
 4 – $L + BTM-Si_2Te_3$, 5 – $BTM-Si_2Te_3 + Te$, 6 – $L + HTM-Si_2Te_3$,
 7 – $L + BTM-SiTe_2$, 8 – $Si + BTM-SiTe_2$, 9 – $BTM-SiTe_2 + HTM-Si_2Te_3$,
 10 – $HTM-Si_2Te_3 + Te$,
 11 – $Si + HTM-SiTe_2$,
 12 – $HTM-SiTe_2 + HTM-Si_2Te_3$

Зразки сіліціє- та германієвмісних систем, зі сторони халькогену демонструють сильну тенденцію до формування скла [62–65].

Кристалографічні характеристики цих сполук представлені в табл. 1.3.

У випадку дисульфідів і диселенідів Силіцію [56] кристалічну структуру розглядають, як протяжні ланцюгові утворення, побудовані з катіонцентрованих тетраедрів, сполучених ребрами. Сполуки GeX_2 [66; 67] мають шарувату будову, тетраедричні формування орієнтовані перпендикулярно площині (001). Халькогеніди Стануму існують у структурі типу

CdI_2 [56], що часто зустрічається і для деяких інших шаруватих сполук $D^{IV}X_2$ [68; 69].

Таблиця 1.3

Основні фізико-хімічні дані для сполук $D^{IV}X_2$

Сполука	ПГ	Параметри комірки, нм			E_g, eB
		a	b	c	
SiS ₂	<i>Ibam</i> [55]	0,9583	0,5614	0,5547	-
β-GeS ₂	<i>Pc</i> [7; 70]	0,6875	2,255	0,6809	3,6 [7]
		β=120,45			
α-GeS ₂	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i> [66]	0,6720	1,6101	1,1436	-
		β=90,88°			
SnS ₂	<i>P</i> -3 <i>m</i> 1 [71]	0,3646	-	0,588	2,2 [72]
SiSe ₂	<i>Ibam</i> [73; 74]	0,9669	0,599	0,585	1,73 [7]
GeSe ₂	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i> [7; 67]	0,7016	1,6796	1,183	2,3 [7]
		β=90,65°			
SnSe ₂	<i>P</i> 3̄ <i>m</i> 1 [7]	0,3811	-	0,6137	1.0 [75]
SiTe ₂	<i>P</i> 3̄ <i>m</i> 1 [59]	0.7016	-	0.6728(6)	1.85 [60]

Сполуки типу $D^{IV}X_2$ підпорядковуються принципам зміни фізико-хімічних властивостей при зміні хімічного складу. Так, наприклад, закономірно зменшуються температури плавлення в ряду $\text{Si} \rightarrow \text{Ge} \rightarrow \text{Sn}$ в сторону пониження (напр., 1243 К для SiSe_2 [57], 1013 К для GeSe_2 [56] та 948 К для SnSe_2 [58]). Матеріали на основі цих сполук можуть використовуватися для створення пристроїв оптичної та голографічної пам'яті, порогових перемикачів та інших матеріалів, що застосовують у сфері ІЧ-оптоелектроніки [7].

1.4. Висновки до розділу 1

Для сполук систем Tl-X , $\text{B}^{\text{II}}\text{-X}$, $\text{D}^{\text{IV}}\text{-X}$ властиво їх утворення конгруентно та інконгруентно. Сполуки еквімолярного складу цих систем характеризуються переважно

конгруентним типом плавлення. Інші сполуки, крім конгруентного, плаваються також і за інконгруентним процесом.

Tl_2S кристалізується в $III R3$ [3]. Сполука Tl_2Se відноситься до тетрагональної шаруватої структури [15]. Кристалічна структура для Tl_2Te моноклінна [16].

Для систем $B^{II}-X$ властиво утворення сполук еквімолярного складу при високих температурах, зі значною різницею в порівнянні з температурами плавлення відповідних компонентів. Для даних сполук типовим є існування на основі них невеликої розчинності та утворення із компонентами систем вироджених евтектик. Кристалічна структура для систем $B^{II}-X$ належить до СТ сфалериту або вюрциту. Бінарні сполуки на основі Кадмію (Цинку) проявляють особливу кристалографічну здатність – утворення політипів [6]. Для сполук $B^{II}-X$, при зміні елементів B^{II} ($Zn \rightarrow Cd \rightarrow Hg$) та халькогену ($S \rightarrow Se \rightarrow Te$), притаманна закономірна зміна фізико-хімічних властивостей.

Для більшості сполук систем $D^{IV}-X$ властивий конгруентний тип плавлення, хоча деякі, як $SiTe_2$, утворюються інконгруентно. Сполуки $D^{IV}-X$ кристалізуються переважно у тригональній та моноклінній сингоніях та мають невелику гомогенність. Ще однією особливістю даного типу сполук є здатність утворювати матеріали у скляному стані. Особливо, у системі $Ge-Se$, зі сторони Селену, де зразки показують сильну здатність утворювати скло. Це ж, до речі, властиво і для селеномісних зразків. Для сполук складу $D^{IV}X_2$ також характерна періодична зміна фізичних та хімічних властивостей зі зміною складу. В загальному, подвійні сполуки, що утворюються у системах $Tl\{B^{II}, D^{IV}\}-X$ мають перспективні властивості для практичного застосування [4; 17; 18].

Проведений огляд, наявних у літературі джерел по бінарних системах $Tl-X$, $B^{II}-X$ та $D^{IV}-X$ ($B^{II} - Zn, Cd, Hg, Pb$; $D^{IV} - Si, Ge, Sn$; $X - S, Se, Te$) дозволив знайти інформацію і на її основі встановити, що в розглянутих системах утворюються сполуки різного складу, зокрема і $Tl_2S(Se, Te)$, $ZnSe$, $CdS(Se, Te)$, $HgS(Se, Te)$, $PbS(Se)$, $SiS(Se, Te)_2$, $GeS(Se)_2$, $SnS(Se)_2$. Ці сполуки володіють сталою будовою, конгруентним типом плавлення та мають стабільний стехіометричний склад,

тому можуть виступати компонентами квазітернарних систем $Tl_2X-B^{II}X-D^{IV}X_2$.

1.5. Список джерел до розділу 1

1. Hansen M., Elliott R. P., Anderko K.. Constitution of Binary Alloys (Metallurgy). New York : McGraw-Hill, 1965. 877 p.
2. Kabre S., Guittard M., Flahaut J. Sur le diagramme de phases du system thallium–soufre. *C. R. Acad. Sci. Ser. C. Paris*. 1974. Vol. 278, No 16. P. 1043–1046.
3. Vassiliev V. P., Minaev V. S. Tl–S phase diagram, structure and thermodynamic properties. *J. Optoelectronics and Advanced Materials*. 2008. Vol. 10, No. 6. P. 1299–1305.
4. Giester G., Lengauer C. L., Tillmanns E., Zemann J. Tl₂S: Re-Determination of Crystal Structure and Stereochemical Discussion. *J. of Sol. State Chem*. 2002. Vol. 168, No. 1. C. 322–330. DOI: <https://doi.org/10.1006/jssc.2002.9711>.
5. Васильев В. П., Никольская А. В., Герасимов Я. И. Термодинамические свойства металлических сплавов. *ЭИМ*. 1975. P. 40–46.
6. Vasilyev V. P., Minaev V. S., Batyunya L. P. Thermodynamic properties, phase diagrams and glass-formation of thallium chalcogenides. *Chalcogenide Letters*. 2013. Vol. 10, No. 11. P. 485–507.
7. Abrykosov N. Kh., Bankyna L. F., Poretskaja L. V. Poluprovodnykovye khalkohenydy i splavy na ikh osnove. Moskva : Nauka, 1975. 219 s.
8. Vassiliev V. P., Nikolskaja A. V., Gerassimov Ja. I. Thermodynamic investigation of thallium-selenium system by the electromotive force method. *J Phys Chem*. 1971. Vol. 45, No. 8. P. 2061–2064.
9. Morgant G., Legendre B., Maneglier Lacordaire S., Souleau C. Le diagramme d'équilibre entre phase du systeme thalium-selenium. Relation avec les domaines d'existence de verre. *Anales de Chimie*. 1981. Vol. 6. P. 315–326.
10. Römermann F., Feutelais Y., Fries S. G. et al. Phase diagram experimental investigation and thermodynamic assessment

of the thallium–selenium system. *Intermetallics*. 2000. Vol. 8, No. 1. C. 53–65. DOI: [10.1016/S0966-9795\(99\)00068-0](https://doi.org/10.1016/S0966-9795(99)00068-0).

11. Asadov M. M., Babanly M. B., Kulyev A. A. Fazovyye ravnovesiya v sisteme Tl–Te. *Izvestiia AN SSSR. Neorganicheskie materialy*. 1977. Vol. 13, № 8. P. 1407–1410.

12. Oh C. S., Lee D. N. Assessment of the Te–Tl (tellurium–thallium) system. *Journal of Phase Equilibria*. 1993. Vol. 14, No. 2. P. 197–204. DOI: <https://doi.org/10.1007/BF02667808>.

13. Record M. C., Feutelais Y., Lukas H. L. Phase diagram investigation and thermodynamic evaluation of the thallium–tellurium system. *International Journal of Materials Research*. 1977. Vol. 88. P. 45–54.

14. Філеп М. Й., Сабов М. Ю., Погодін А. І., Малаховська Т. О. Стабільність фаз Tl_5Te_3 та Tl_2Te . *Науковий вісник Ужгородського університету. Серія Хімія*. 2017. Vol. 2, № 38. P. 14–17.

15. Stasova M. M., Vainshtein B. K. Elektronograficheskoe opredelenie struktury Tl_2Se . *Krystallografiya*. 1958. Vol. 3, № 2. P. 141–147.

16. Černý R., Joubert J.–M., Filinchuk Y. et al. Tl_2Te and its relationship with Tl_5Te_3 . *Acta Crystallographica. Section C Crystal Structure Communications*. 2002. Vol. 58, No. 5. P. i63–i65. DOI: <https://doi.org/10.1107/S0108270102005085>.

17. Kasandzhan B. Y., Lobanov A. A., Selyn Yu. Y., Zurikov A. A. Elektroprovodnost y termo-e.d.s. khalkohenydov tallyia sostava Tl_2B^{VI} v zhydkom sostoianyy. *Yzv. AN SSSR. Neorhan. Materyaly*. 1971. Vol. 6. P. 1061–1062.

18. Materials Data on Tl_2Te by Materials Project. 2020. DOI: <https://doi.org/10.17188/1277004>.

19. Tang Y., Ma J., Han D., Wang J., Qi H., Jin L. Critical Evaluation and Thermodynamic Optimization of the Cu–Zn, Cu–Se and Zn–Se Binary Systems. *Metals*. 2022. Vol. 12. P. 1401. DOI: <https://doi.org/10.3390/met12091401>.

20. Woodbury H. H. Measurement of the Cd–CdS liquidus. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. 1963. Vol. 24, No 7. P. 881–884. DOI: [https://doi.org/10.1016/0022-3697\(63\)90064-7](https://doi.org/10.1016/0022-3697(63)90064-7).

21. Addamiano A. The Melting Point of Cadmium Sulfide. *Journal of Physical Chemistry*. 1957. Vol. 61, No 9. P. 1253–1254. DOI: <https://doi.org/10.1021/j150555a028>.
22. Shelimova L. E., Tomashyk V. N., Hrytsiv V. Y. Dyahrammy sostoiannya v poluprovodnykovom materyalovedeniy (systemy na osnove khalkohenydov Si, Ge, Sn, Pb). Moskva : Nauka, 1991. 368 p.
23. Lin J.-C., Sharma R. C., Chang Y. A. The Pb–S (Lead-Sulfur) system. *Bulletin of Alloy Phase Diagrams*. 1986. Vol. 7, No 4. P. 374–381. DOI: <https://doi.org/10.1007/BF02873026>.
24. Sharma R. C., Lin J. C., Chang Y. A. A thermodynamic analysis of the Pb–S system and calculation of the Pb–S phase digram. *Metallurgical Transactions B*. 1987. Vol. 18, No 1. P. 237–244. DOI: <https://doi.org/10.1007/BF02658449>.
25. Lin J. C., Sharma R. C., Chang Y. A. The Pb–Se (lead-selenium) system. *Journal of Phase Equilibria*. 1996. Vol. 17, No 3. P. 253–260. DOI: <https://doi.org/10.1007/BF02648495>.
26. Liu Y., Kang Z., Sheng G. та ін. Phase Equilibria and Thermodynamic Basis for the Cd–Se and Pb–Se Binary Systems. *Journal of Electronic Materials*. 2012. Vol. 41, No 7. P. 1915–1923. DOI: <https://doi.org/10.1007/s11664-012-2016-7>.
27. Labidi M., Meradji H., Ghemid S., Labidi S., El Haj Hassan F. Structural, electronic, optical and thermodynamic properties of PbS, PbSe and their ternary alloy $\text{PbS}_{1-x}\text{Se}_x$. *Modern Physics Letters B*. 2011. Vol. 25, No 07. P. 473–486. DOI: <https://doi.org/10.1142/S0217984911025729>.
28. Bletskan D. I., Voroshylov Yu. V., Madyar I. I. Polymorphism and phase transition's mechanism in $\text{A}^{\text{IV}}\text{B}^{\text{VI}}$ compounds. *Scientific Herald of Uzhhorod University. Series Physics*. 2000. Vol. 6. P. 241–258. DOI: <https://doi.org/10.24144/2415-8038.2000.6.241-258>.
29. Mariano A. N., Chopra K. L. Polymorphism in some IV–VI compounds induced by high pressure and thin-film epitaxial growth. *Applied Physics Letters*. 1967. Vol. 10. P. 282–284.

30. Kabalkyna S. S., Vereshchahyn L. F., Serebrianaia H. P. Fazovye perekhody v soedyneniakh IV–VI hrupp pry vysokykh davleniakh. *ФТТ*. 1968. Vol. 10, № 3. P. 733–739.

31. Chattopadhyay T., Von Schnering H. G., Grosshans W. A. та ін. High pressure X-ray diffraction study on the structural phase transitions in PbS, PbSe and PbTe with synchrotron radiation. *Physica B+C*. 1986. Vol. 139–140. P. 356–360. DOI: [https://doi.org/10.1016/0378-4363\(86\)90598-X](https://doi.org/10.1016/0378-4363(86)90598-X).

32. Medvediev S. A. Vvedenie v tekhnologiyu poluprovodnikovyykh materialov. Moskva : Vysshaya shkola, 1970. 503 s.

33. Свечников С. В. Перспективи застосування матеріалів $A^{II}B^{VI}$ в оптоелектроніці. *Вісник АН УРСР*. 1985. Vol. 3. P. 8–13.

34. Комарь В. К., Пузиков В. М. Кристаллы группы $A^{II}B^{VI}$. Выращивание, свойства, применение. Харьков : Институт монокристаллов, 2002. 244 с.

35. Олексеюк І. Д., Парасюк О. В., Іващенко І. А. Хімія твердого тіла : навч. посіб. Луцьк : Вежа-Друк, 2016. 316 с. URL: <https://evnuir.vnu.edu.ua/handle/123456789/8767> (дата звернення: 01.12.2024).

36. Nodurft D. T., Yakovlev V. V., Wharmby A. W. et al. Zinc selenide: an extraordinarily nonlinear material. *Optical Components and Materials XV*. San Francisco : SPIE, 2018. P. 72. DOI: <https://doi.org/10.1117/12.2291305>.

37. Herring C. Effect of Change of Scale on Sintering Phenomena. *Journal of Applied Physics*. 1950. Vol. 21, № 4. P. 301–303. DOI: <https://doi.org/10.1063/1.1699658>.

38. Akchuryn M. Sh., Hainutdynov R. V., Zakaliukyn R. M. et al. Zinc selenide: an extraordinarily nonlinear material. Model zalechivanyia por pry poluchenyy optycheskykh keramyk. *Doklady akademiy nauk*. 2007. Vol. 415, № 3. P. 322–324.

39. Lange F. F. Sinterability of Agglomerated Powders. *Journal of the American Ceramic Society*. 1984. Vol. 67, No 2. P. 83–89. DOI: <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1984.tb09620.x>.

40. Leverenz H. W. An Introduction to Luminescence of Solids. New York : John Wiley and Sons, 1950. 569 p.

41. Zhang L., Liao C., Lv B. et al. Single-Mode Lasing from “Giant” CdSe/CdS Core-Shell Quantum Dots in Distributed Feedback Structures. *ACS Applied Materials & Interfaces*. Vol. 9, No 15. P. 13293–13303. DOI: <https://doi.org/10.1021/acsami.7b01669>.
42. Сусликов Л. М., Сливка В. Ю., Лисица М. П. Твердотельные оптические фильтры на гиротропных кристаллах. Киев : Интерпрес ЛТД, 1998. 294 с.
43. Hankare P. P., Chate P. A., Sathe D. J. et al. Effect of air annealing on structural, optical, microscopic, electrical properties of cadmium selenide thin films. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*. Vol. 20, No 8. P. 776–781. DOI: <https://doi.org/10.1007/s10854-008-9801-3>.
44. Махній О. В., Сльотов М. М., Фодчук І. М. Структурні та люмінесцентні властивості гетерошарів α -CdSe. *Науковий вісник Чернівецького університету. Фізика*. 1998. Вип. 29. С. 98–104.
45. Capper P. Properties of narrow gap cadmium-based compounds. London : INSPEC, the Institution of Electrical Engineers, 1994. 618 p.
46. McCandless B. E., Youm I., Birkmire R. W. Optimization of vapor post-deposition processing for evaporated CdS/CdTe solar cells. *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*. 1999. Vol. 7, No 1. P. 21–30. DOI: [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1099-159X\(199901/02\)7:1<21::AID-PIP244>3.0.CO;2-D](https://doi.org/10.1002/(SICI)1099-159X(199901/02)7:1<21::AID-PIP244>3.0.CO;2-D).
47. Cunningham D., Rubcich M., Skinner D. Cadmium telluride PV module manufacturing at BP Solar. Abstract John Wiley & Sons, Ltd. *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*. 2002. Vol. 10, No 2. P. 159–168. DOI: <https://doi.org/10.1002/pip.417>.
48. Basol B. M. High efficiency electrodeposited heterojunction solar cell. *J. Appl. Phys.* 1984. Vol. 55. P. 601–603.
49. Nunoue S. Y., Hemmi T., Kato E. Mass spectrometric study of the phase boundaries of the CdS–CdTe system. *J. Electrochem. Soc.* 1990. Vol. 137. P. 1248–1251.

50. Britt J., Ferekides C. Thin-film CdS/CdTe solar cell with 15.8% efficiency. *Applied Physics Letters*. 1993. Vol. 62, No 22. P. 2851–2852. DOI: <https://doi.org/10.1063/1.109629>.

51. Okamoto T., Yamada A., Konagai M. Optical and electrical characterizations of highly efficient CdTe thin film solar cells. *Thin Solid Films*. 2001. Vol. 387, No 1–2. P. 6–10. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0040-6090\(00\)01725-9](https://doi.org/10.1016/S0040-6090(00)01725-9).

52. Del Sordo S., Abbene L., Caroli E. та ін. Progress in the Development of CdTe and CdZnTe Semiconductor Radiation Detectors for Astrophysical and Medical Applications. *Sensors*. 2009. Vol. 9, No 5. P. 3491–3526. DOI: <https://doi.org/10.3390/s90503491>.

53. Noda Y., Masumoto K., Ohba S. Saito Y., Toriumi K., Iwata Y., Shibuya I. Temperature dependence of atomic thermal parameters of lead chalcogenides, PbS, PbSe and PbTe. *Acta Crystallographica Section C: Crystal Structure Communications*. 1987. Vol. 43, No 8. P. 1443–1445. DOI: <https://doi.org/10.1107/S0108270187091509>.

54. Nykyruy L. I., Parashchuk T. O., Volochanska B. P. Thermodynamic parameters of lead sulfide crystals in the cubic phase. *Acta Cryst. Section C: Crystal Structure Communications*. 1987. Vol. 13, No 6. P. 239–245.

55. Odyn Y. N., Yvanov V. A., Petrovskiy A. Yu. y dr. R_{obsch.}-T-x dyahramma sostoianiya systemy Si–S. *Zh. neorhan. khimii*. 2000. Vol. 45, № 3. P. 545–547.

56. Bletskan D. Y. Krystallicheskie i stekloobraznye khalkohenidy Si, Ge, Sn i splavy na ikh osnove. Uzhhorod : Zakarpattia, 2004. 294 s.

57. Okamoto H. Se-Si (Selenium-Silicon). *Journal of Phase Equilibria*. 2000. Vol. 21, No. 5. 499 p. DOI: <https://doi.org/10.1361/105497100770339815>.

58. Karakhanova M. Y., Pashynkin A. S., Novoselova A. V. O dyahramme plavkosti systemy olovo–selen. *Zh. neorhan. khimii. Neorhan. materyaly*. 1966. Vol. 2. P. 1186–1189.

59. Mishra R., Mishra P. K., Phapale S. et al. Evidences of the existence of SiTe₂ crystalline phase and a proposed new Si–Te phase

diagram. *Journal of Solid State Chemistry*. 2016. Vol. 237. P. 234–241. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2016.02.021>.

60. Davey T. G., Baker E. H. A note on the Si-Te phase diagram. *Journal of Materials Science*. 1980. Vol. 15, No 6. P. 1601–1602. DOI: <https://doi.org/10.1007/BF00752149>.

61. Bailey L. G. Preparation and properties of silicon telluride. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. 1966. Vol. 27, No 10. P. 1593–1598. DOI: [https://doi.org/10.1016/0022-3697\(66\)90237-X](https://doi.org/10.1016/0022-3697(66)90237-X).

62. Tenhover M., Hazle M. A., Grasselli R. K. Atomic Structure of SiS₂ and SiSe₂ Glasses. *Physical Review Letters*. 1983. Vol. 51, No 5. P. 404–406. DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.51.404>.

63. Han X., Yilin T. Vibrational dynamics of Si-S-Se glassy system on ab initio calculation. *Chalcogenide Letters*. 2016. Vol. 13, No 3. P. 97–104.

64. Sugai S. Stochastic random network model in Ge and Si chalcogenide glasses. *Physical Review B*. 1987. Vol. 35, No 3. P. 1345–1361. DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.35.1345>.

65. Salmon P. S., Petri I. Structure of glassy and liquid GeSe₂. *Journal of Physics. Condensed Matter*. 2003. Vol. 15, No 16. P. S1509–S1528. DOI: <https://doi.org/10.1088/0953-8984/15/16/301>

66. Dittmar G., Schäfer H. Die Kristallstruktur von L.T.-GeS₂. *Acta Cryst.* 1976. Vol. 32, No 4. P. 1188–1192. DOI: <https://doi.org/10.1107/S0567740876004913>.

67. Dittmar G., Schafer H. Die Kristallstruktur von germanium diselenid. *Acta Cryst. B*. 1976. Vol. 32. P. 2726–2728.

68. Weiss A., Weiss A. Siliciumchalcogenide. IV. Zur Kenntnis von Siliciumditellurid. *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*. 1953. Vol. 273, No 3–5. P. 124–128. DOI: <https://doi.org/10.1002/zaac.19532730303>.

69. Rau J. W., Kannewurf C. R. Intrinsic absorption and photoconductivity in single crystal SiTe₂. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. 1966. Vol. 27, No 6–7. P. 1097–1101. DOI: [https://doi.org/10.1016/0022-3697\(66\)90085-0](https://doi.org/10.1016/0022-3697(66)90085-0).

70. Dittmar G., Schäfer H. Die Kristallstruktur von H.T.-GeS₂. *Acta Crystallographica. Section B Structural Crystallography and*

Crystal Chemistry. 1975. Vol. 31, No 8. P. 2060–2064. DOI: <https://doi.org/10.1107/S0567740875006851>.

71. Conroy L. E., Park K. C. Electrical properties of the Group IV disulfides, titanium disulfide, zirconium disulfide, hafnium disulfide and tin disulfide. *Inorganic Chemistry*. 1968. Vol. 7, No 3. P. 459–463. DOI: <https://doi.org/10.1021/ic50061a015>.

72. Domingo G., Itoga R. S., Kannewurf C. R. Fundamental Optical Absorption in SnS_2 and SnSe_2 . *Physical Review*. 1966. Vol. 143, No 2. P. 536–541. DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRev.143.536>.

73. Odin I. N., Ivanov V. A. $P_{\text{obsch}}-T-x$ -diagramma sostoyaniya systemy Si–Se i tenzimetricheskoe opredelenie granyts oblastej homohennosti khalkogenidov kremniya. *Zh. neorhan. khimii*. 2000. Vol. 45, № 1. P. 102–104.

74. Wang J., Marple M., Lee K. et al. Synthesis, crystal structure, and advanced NMR characterization of a low temperature polymorph of SiSe_2 . *J. Mater. Chem. A*. 2016. Vol. 4, No 29. C. 11276–11283. DOI: <https://doi.org/10.1039/C6TA04085C>.

75. Busch C., Fröhlich C., Hulliger F. Struktur, elektrische und thermoelektrische Eigenschaften von SnSe_2 . *Helvetica Physika Acta*. 1961. Vol. 34. P. 359–368. DOI: <https://doi.org/10.5169/SEALS-113181>.

РОЗДІЛ 2. КВАЗІПОДВІЙНІ ОБМЕЖУЮЧІ СИСТЕМИ

У даному розділі розглянуто квазіподвійні системи $Tl_2X-B^{II}X$, $Tl_2X-D^{IV}X_2$, $B^{II}X-D^{IV}X_2$ ($B^{II} - Zn, Cd, Hg, Pb$; $D^{IV} - Si, Ge, Sn$, $X - S, Se$), що є обмежуючими досліджуваних квазіпотрійних халькогенідних систем $Tl_2X-B^{II}X-D^{IV}X_2$. В квазіподвійних системах $Tl_2X-B^{II}X$ та у більшості систем $B^{II}X-D^{IV}X_2$ утворення потрійних сполук не встановлено – за винятком систем $CdSe-SiSe_2$, $CdS(Se)-GeS(Se)_2$, де такі сполуки утворюються. Триангулюючими в досліджуваних системах є перерізи, що виходять із обмежуючих систем $Tl_2X-D^{IV}X_2$, в кожній з яких утворюється по три сполуки при певних мольних співвідношеннях компонентів. В цьому розділі представлено відому з літературних джерел інформацію та результати власних досліджень фазових рівноваг в шести системах типу $Tl_2X-B^{II}X$, в семи – типу $Tl_2X-D^{IV}X_2$ та у вісімнадцяти – типу $B^{II}X-D^{IV}X_2$.

2.1. Системи $Tl_2X-B^{II}X$ ($B^{II} - Zn, Cd, Hg, Pb$; $X - S, Se$)

В літературі наукові відомості про фазові рівноваги, що проходять в системі $Tl_2Se-ZnSe$, відсутні. Авторами даної монографії після проведених досліджень з встановлення фазових рівноваг у досліджуваній системі було побудовано діаграму стану квазіподвійного перерізу **$Tl_2Se-ZnSe$** [1], що належить до перитектичного типу ($L_p + \beta \leftrightarrow \alpha$). Результати РФА представлені на рис. 2.1. Координати перитектичної точки становлять 33 мол. % $ZnSe$, при температурі 710 К (рис. 2.2). Після 50 мол. % $ZnSe$ у зоні ліквідусу установкою для проведення експерименту не було зафіксовано ефектів ДТА, тому ліквідус встановлювали екстраполяцією лінії до температури плавлення $ZnSe$ з літературних даних [1], що становить 1793 К. Тверді розчини на основі подвійних сполук Tl_2Se (α) та на основі $ZnSe$ (β), що є одночасно компонентами цієї квазіподвійної системи, ідентифіковані у ПГ $P4/ncc$ та $F-43m$, що узгоджується з даними [2] і [3] та становлять

протяжністю до 3 мол. % Ti_2Se та до 8 мол. % ZnSe при 570 К відповідно.

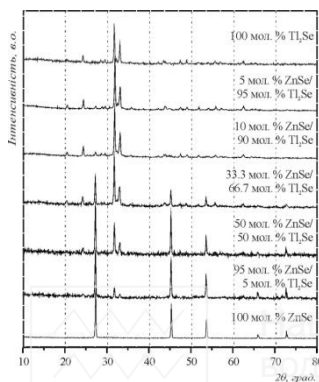


Рис. 2.1. Дифрактограми зразків системи Ti_2Se – ZnSe [1]

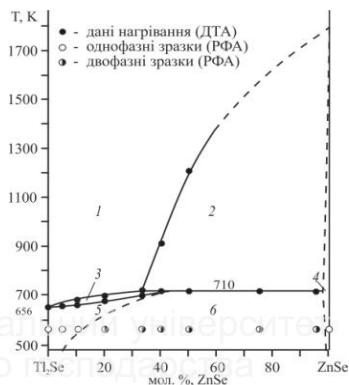


Рис. 2.2. Діаграма стану системи Ti_2Se – ZnSe [1]:
1 – L, 2 – $L+\beta$, 3 – $L+\alpha$,
4 – β , 5 – α , 6 – $\alpha+\beta$

З літературних даних, присвячених вивченню фазових рівноваг у системі Ti_2S – CdS , відомо, що вона відноситься до квазіподвійних, евтектичного типу (рис. 2.3) з координатами евтектичної точки, що становлять 5 мол. % CdS при температурі

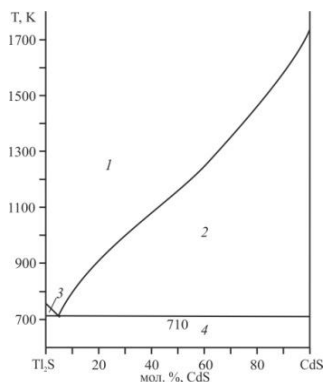


Рис. 2.3. Діаграма стану системи Ti_2S – CdS [4]:
1 – L, 2 – $L+\text{CdS}$, 3 – $L+\text{Ti}_2\text{S}$,
4 – $\text{Ti}_2\text{S}+\text{CdS}$

710 К. Розчинність на основі подвійних сполук Tl_2S та CdS не перевищує 1 мол. % [4].

У літературних джерелах вказано про декілька варіантів побудованих діаграм стану системи $Tl_2Se-CdSe$ [5, 6], що відрізняються між собою характером фазових рівноваг та методами дослідження (рис. 2.4, 2.5). За результатами роботи [5] система $Tl_2Se-CdSe$ належить до евтектичного типу з координатами евтектичної точки 10 мол. %, 626 К. У роботі [6] вказано на існування тернарної сполуки при 27.3 мол. % $CdSe$, що відповідає складу $Tl_{16}Cd_3Se_{11}$ та утворюється конгруентно при 581 К.

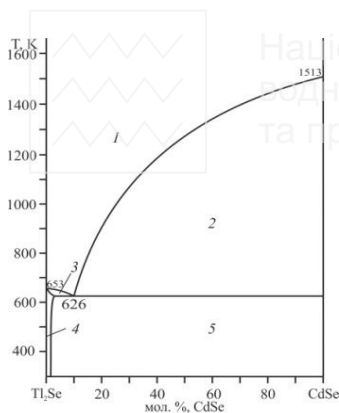


Рис. 2.4. Діаграма стану системи $Tl_2Se-CdSe$ [5]:

1 – L, 2 – L+CdSe, 3 – L+ α ,
4 – α , 5 – α +CdSe

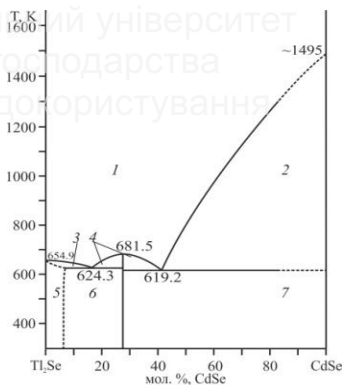


Рис. 2.5. Діаграма стану системи $Tl_2Se-CdSe$ [6]:

1 – L, 2 – L+CdSe, 3 – L+ α ,
4 – L+ $Tl_{16}Cd_3Se_{11}$, 5 – α ,
6 – α + $Tl_{16}Cd_3Se_{11}$,
7 – $Tl_{16}Cd_3Se_{11}$ +CdSe

Через неоднозначність результатів [5; 6] щодо рівноваг між Tl_2Se і $CdSe$ проведено дослідження фізико-хімічної взаємодії по перерізу $Tl_2Se-CdSe$. Синтезовано сплави у всьому концентраційному інтервалі. Результати РФА представлено на рис. 2.6. Протяжності граничних α -твердих розчинів на основі сполуки Tl_2Se (III P4/ncc) та β -твердих розчинів на основі

сполуки CdSe (*III P6₃mc*), що були досліджені при температурі гомогенізуючого відпалу (570 K), становлять у межах до 7 та 3 мол. % відповідно. За результатами РФА сплав, що відповідає складу 5 мол. % CdSe є однофазним, а сплав зі складом 95 мол. % CdSe – двофазний, хоча спостерігається невелике зміщення дифракційних відбиттів у двох випадках. Проведено ідентифікацію бінарних сполук при 570 K; Tl₂Se та CdSe кристалізуються у *III P4/ncc* та *P6₃mc* відповідно, що узгоджуються з літературними даними [2; 3]. Утворення сполуки складу Tl₁₆Cd₃Se₁₁ [6] не підтвердилось.

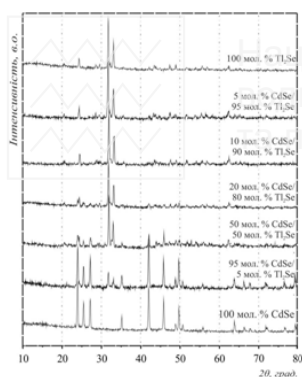


Рис. 2.6. Дифрактограми зразків системи Tl₂Se–CdSe при 570 K [1]

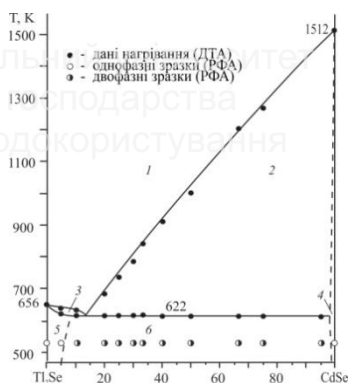


Рис. 2.7. Діаграма стану системи Tl₂Se–CdSe [1]:
1 – L, 2 – L+β, 3 – L+α, 4 – β,
5 – α, 6 – α+β

Побудовано діаграму стану квазіподвійної системи Tl₂Se–CdSe (рис. 2.7), яка відноситься до V типу діаграм стану за класифікацією Розебома. Бінарний евтектичний нонваріантний процес $L_e \leftrightarrow \alpha + \beta$ проходить при 622 K; склад евтектичної точки становить 13 мол. % CdSe.

Діаграма стану системи **Tl₂S–HgS** вивчалась в роботі [7] та представлена на рис. 2.8, а. У системі утворюються дві тернарні сполуки за перитектичними реакціями $L + Tl_2S \leftrightarrow Tl_4HgS_3$ та $L + BTM-HgS \leftrightarrow Tl_2Hg_3S_4$ при 553 K та 648 K

відповідно. Сполука Tl_4HgS_3 є стійкою до 518 К. Координати евтектичної точки становлять 45 мол. % HgS та 518 К. Встановлено, що при температурі 518 К розчинність HgS в Tl_2S не перевищує 3 мол. %. Термічні ефекти при 608 К та 493 К інтерпретовані як температури поліморфних перетворень HgS та $Tl_2Hg_3S_4$.

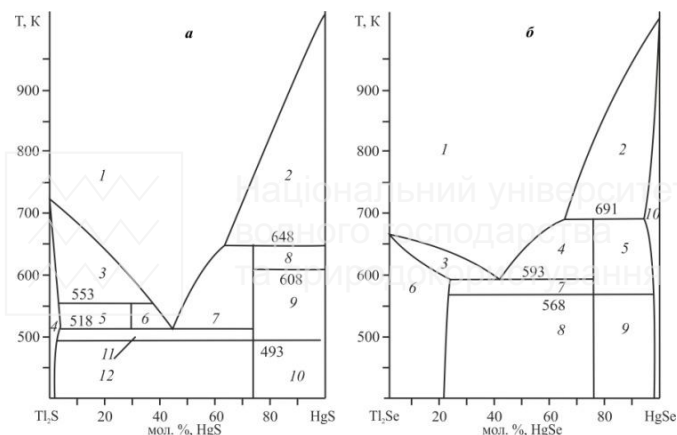


Рис. 2.8. Діаграми стану систем Tl_2S-HgS (а) [7], $Tl_2Se-HgSe$ (б) [8]:
 (а): 1 – L , 2 – $L+BTM-HgS$, 3 – $L+Tl_2S$, 4 – Tl_2S , 5 – $Tl_2S+Tl_7Hg_3S_{10}$,
 6 – $L+Tl_7Hg_3S_{10}$, 7 – $L+BTM-Tl_2Hg_3S_4$, 8 – $BTM-Tl_2Hg_3S_4+BTM-HgS$,
 9 – $BTM-Tl_2Hg_3S_4+BTM-HgS$, 10 – $HTM-Tl_2Hg_3S_4+HTM-HgS$,
 11 – $Tl_2S+BTM-Tl_2Hg_3S_4$, 12 – $Tl_2S+HTM-Tl_2Hg_3S_4$,
 (б): 1 – L , 2 – $L+\beta-HgSe$, 3 – $L+Tl_2Se$, 4 – $L+BTM-Tl_2Hg_3Se_4$, 5 – $BTM-Tl_2Hg_3Se_4+\beta-HgSe$, 6 – Tl_2Se , 7 – $Tl_2Se+BTM-Tl_2Hg_3Se_4$, 8 – $Tl_2Se+HTM-Tl_2Hg_3Se_4$, 9 – $HTM-Tl_2Hg_3Se_4+\beta-HgSe$, 10 – $\beta-HgSe$

Квазібінарна система **$Tl_2Se-HgSe$** (рис. 2.8, б) досліджена в роботах [7; 8]. В ній виявлена сполука $Tl_2Hg_3Se_4$, яка утворюється за перитектичною реакцією $L+HgSe \leftrightarrow BTM-Tl_2Hg_3Se_4$ з координатами перитектичної точки 691 К, 65 мол. % $HgSe$). Координати евтектичної точки становлять – 40 мол. % $HgSe$ та 593 К. Ефекти при 568 К належать поліморфному перетворенню тернарної фази. Області гомогенності на основі

вихідних компонентів перерізу при температурі 550 К становлять $\sim 0\text{--}5\text{ мол. \% Tl}_2\text{Se}$ та $\sim 0\text{--}20\text{ мол. \% HgSe}$ [9; 10].

Літературні джерела про діаграми стану систем $\text{Tl}_2\text{X}\text{--HgX}$, що обмежують квазіпотрійні системи $\text{Tl}_2\text{X}\text{--HgX}\text{--D}^{\text{IV}}\text{X}_2$, містять дані про наявність у системі $\text{Tl}_2\text{S}\text{--HgS}$ ізотерми при температурі 518 К (рис. 2.8, *a* [10]), яка інтерпретується двома процесами – евтектичним та розкладом сполуки.

Втім, у роботі [11], було проведено додаткові дослідження даних систем, оскільки попередні дані не відповідають принципам фізико-хімічного аналізу. Побудовані за результатами РФА та ДТА зразків діаграми стану систем $\text{Tl}_2\{\text{S, Se}\}\text{--Hg}\{\text{S, Se}\}$ зображені на рис. 2.9, *a, б* [11].

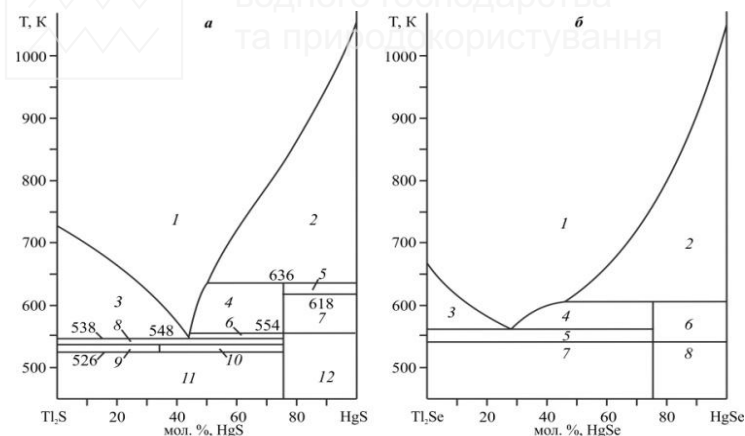


Рис. 2.9. Діаграми стану систем $\text{Tl}_2\text{S}\text{--HgS}$ (*a*), $\text{Tl}_2\text{Se}\text{--HgSe}$ (*б*) [11]:

- (*a*): 1 – L , 2 – $L + \text{BTM-HgS}$, 3 – $L + \text{Tl}_2\text{S}$, 4 – $L + \text{BTM-Tl}_2\text{Hg}_3\text{S}_4$,
 5 – $\text{BTM-Tl}_2\text{Hg}_3\text{S}_4 + \text{BTM-HgS}$, 6 – $L + \text{HTM-Tl}_2\text{Hg}_3\text{S}_4$, 7 – $\text{HTM-HgS} + \text{BTM-Tl}_2\text{Hg}_3\text{S}_4$, 8 – $\text{Tl}_2\text{S} + \text{HTM-Tl}_2\text{Hg}_3\text{S}_4$, 9 – $\text{Tl}_2\text{S} + \text{Tl}_4\text{HgS}_3$,
 10 – $\text{Tl}_4\text{HgS}_3 + \text{HTM-Tl}_2\text{Hg}_3\text{S}_4$, 11 – $\text{Tl}_2\text{S} + \text{HTM-Tl}_2\text{Hg}_3\text{S}_4$,
 12 – $\text{BTM-HgS} + \text{HTM-Tl}_2\text{Hg}_3\text{S}_4$;
 (*б*): 1 – L , 2 – $L + \text{HgSe}$, 3 – $L + \text{Tl}_2\text{Se}$, 4 – $L + \text{BTM-Tl}_2\text{Hg}_3\text{Se}_4$,
 5 – $\text{Tl}_2\text{Se} + \text{BTM-Tl}_2\text{Hg}_3\text{Se}_4$, 6 – $\text{HgSe} + \text{BTM-Tl}_2\text{Hg}_3\text{Se}_4$,
 7 – $\text{Tl}_2\text{Se} + \text{HTM-Tl}_2\text{Hg}_3\text{Se}_4$, 8 – $\text{HgSe} + \text{HTM-Tl}_2\text{Hg}_3\text{Se}_4$

Підтверджено утворення тернарних сполук $Tl_2Hg_3X_4$, як і повідомлялося в [7], однак дещо відмінними є температури процесів. Зокрема, $Tl_2Hg_3X_4$ утворюються за перитектичними реакціями $L+BTM-HgS \leftrightarrow BTM-Tl_2Hg_3S_4$ при 636 К і $L+HgSe \leftrightarrow BTM-Tl_2Hg_3Se_4$ при 605 К та володіють поліморфними перетвореннями $HTM-Tl_2Hg_3S_4 \leftrightarrow BTM-Tl_2Hg_3S_4$ при 554 К і $HTM-Tl_2Hg_3Se_4 \leftrightarrow BTM-Tl_2Hg_3Se_4$ при 540 К.

У сульфуровмісній системі, окрім вищезазначеної екзотермічної, формується ще ендотермічна тернарна сполука Tl_4HgS_3 при 538 К, розклад якої відбувається за евтектоїдним процесом $Tl_4HgS_3 \leftrightarrow Tl_2S + \alpha'-Tl_2Hg_3S_4$, що протікає при 526 К. Ліквідус сульфуровмісної системи представлений чотирма (Tl_2S , НТМ- і ВТМ-модифікації $Tl_2Hg_3S_4$, ВТМ-модифікації HgS), а селеновмісної трьома (Tl_2Se , ВТМ-модифікації $Tl_2Hg_3Se_4$, $HgSe$) ділянками первинної кристалізації фаз, які перетинаються в евтектичних та перитектичних точках з координатами: 43 мол. % HgS , 548 К ($L \leftrightarrow Tl_2S + BTM-Tl_2Hg_3S_4$), 28 мол. % $HgSe$, 560 К ($L \leftrightarrow Tl_2Se + HTM-Tl_2Hg_3Se_4$), 50 мол. % HgS , 636 К ($L + BTM-HgS \leftrightarrow HTM-Tl_2Hg_3S_4$), 45 мол. % $HgSe$, 605 К ($L + \beta-HgSe \leftrightarrow HTM-Tl_2Hg_3Se_4$). Солідус системи представлений евтектичними горизонталями при 548 К, 560 К та частиною перитектичних горизонталей при 636 К, 605 К, які є дотичними до сторони HgS . Взаємодія компонентів на перетині Tl_2S-HgS ускладнена фазовим переходом $HTM-HgS \leftrightarrow BTM-HgS$, який зафіксовано при температурі 618 К [11].

При вивченні системи **Tl_2S-PbS** (рис. 2.10) автори роботи [12; 13] вказують на існування фази Tl_4PbS_3 , яка утворюється за перитектичною реакцією, що відповідає рівнянню $L+PbS \leftrightarrow BTM-Tl_4PbS_3$ при температурі 725 К та зазнає поліморфного перетворення при дещо нижчій температурі, а саме – 689 К. Евтектичний процес у даній квазіпотрійній системі протікає при температурі 685 К та супроводжується взаємодією двох відповідних компонентів системи згідно з рівнянням: $L \leftrightarrow Tl_2S + HTM-Tl_4PbS_3$.

Про фазові рівноваги у системі **$Tl_2Se-PbSe$** , яка представлена на рис. 2.11, повідомляється в роботі [13; 14]. Встановлено існування конгруентної сполуки Tl_4PbSe_3 при

803 К, яка утворює безперервний ряд твердих розчинів на основі подвійної сполуки Tl_2Se , що належить до II типу загальноприйнятої класифікації фазових діаграм стану за Розебомом. Координати нонваріантної евтектичної точки – 40 мол. % $PbSe$ та 800 К. Розчинність на основі $PbSe$ становить 10 мол. % при температурі 573 К.

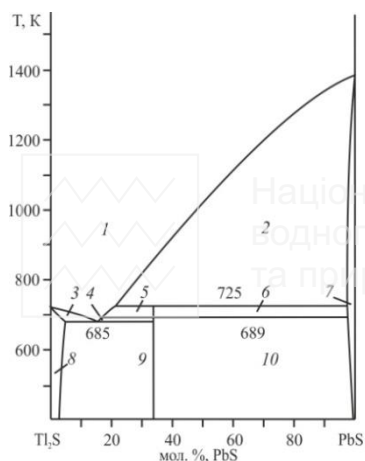


Рис. 2.10. Діаграма стану системи Tl_2S-PbS [12; 13]:

- 1 – L, 2 – $L+PbS$,
- 3 – $L+Tl_2S$, 4 – $L+HTM-Tl_4PbS_3$, 5 – $L+BTM-Tl_4PbS_3$, 6 – $BTM-Tl_4PbS_3+PbS$, 7 – PbS ,
- 8 – Tl_2S , 9 – $Tl_2S+HTM-Tl_4PbS_3$, 10 – $HTM-Tl_4PbS_3+PbS$.

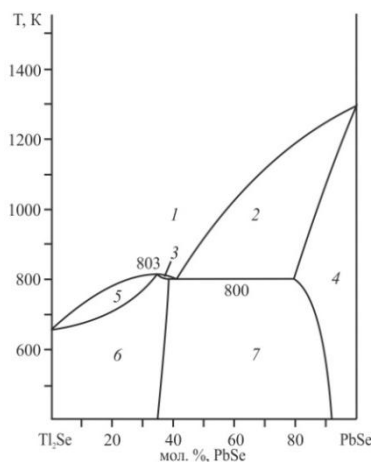


Рис. 2.11. Діаграма стану системи $Tl_2Se-PbSe$ [13; 14]:

- 1 – L, 2 – $L+\beta-PbSe$,
- 3 – $L+\alpha-Tl_2Se$, 4 – $\beta-PbSe$,
- 5 – $L+\alpha-Tl_2Se$, 6 – $\alpha-Tl_2Se$,
- 7 – $\alpha-Tl_2Se+\beta-PbSe$

Тернарні сполуки $Tl_2Hg_3S(Se)_4$ кристалізуються в моноклінній сингонії (ПГ $C2/c$) [15], Сполука Tl_4PbSe_3 – в тетрагональній сингонії (ПГ $P4/ncc$) [14; 16]; для НТМ- Tl_4PbS_3 та ВТМ- Tl_4PbS_3 встановлена тетрагональна та ромбічна сингонії відповідно, однак ПГ для цих халькогенідів ще не встановлені на даний час [12; 15] (табл. 2.1).

Таблиця 2.1
Кристалло-хімічні параметри сполук систем $Tl_2X-Hg(Pb)X$, $X - S, Se$

Сполука	ПГ	Періоди ґратки, нм			Л-ра
		<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	
Tl ₂ Hg ₃ S ₄	C2/c	1,1493	0,66953	1,2937	[15]
		β=114,98°			
Tl ₂ Hg ₃ Se ₄	C2/c	1,1977	0,69264	1,3203	[15]
		β=116,36°			
α-Tl ₄ PbS ₃	-	0,8346	-	1,2526	[12]
β-Tl ₄ PbS ₃	-	0,8916	0,8795	0,8211	[12]
Tl ₄ PbSe ₃	P4/ncc	0,85346	-	1,26871	[14]

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

При дослідженні квазіподвійної системи Tl_2S-SiS_2 , що зображена на рис. 2.12, встановлено існування трьох потрібних сполук: Tl_4SiS_4 (33,3 мол. % SiS_2), Tl_2SiS_3 (50 мол.% SiS_2) та $Tl_2Si_2S_5$ (66,7 мол.% SiS_2), які утворюються конгруентно при наведених відповідних температурах 700, 853 та 925 К [17; 18].

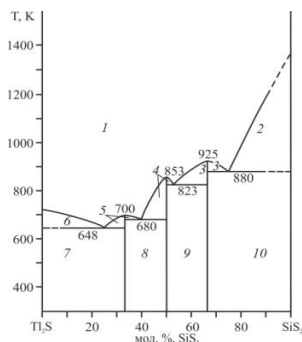


Рис. 2.12. Діаграма стану системи Tl_2S-SiS_2 [17]:

- 1 – L, 2 – L + SiS_2 ,
- 3 – L + $Tl_2Si_2S_5$, 4 – L + Tl_2SiS_3 ,
- 5 – L + Tl_4SiS_4 , 6 – L + Tl_2S ,
- 7 – $Tl_2S + Tl_4SiS_4$,
- 8 – $Tl_4SiS_4 + Tl_2SiS_3$,
- 9 – $Tl_2SiS_3 + Tl_2Si_2S_5$,
- 10 – $Tl_2Si_2S_5 + SiS_2$

Між усіма потрійними сполуками квазіподвійної системи $\text{Tl}_2\text{S}-\text{SiSe}_2$, як видно з вищенаведеного рисунка, протікають евтектичні нонваріантні процеси при відповідних температурах 648, 680, 823 та 880 K.

Діаграму стану квазіподвійної системи $\text{Tl}_2\text{Se}-\text{SiSe}_2$ (рис. 2.13) згідно літературних даних побудовано в діапазоні концентрацій, що становить 0–52,5 мол. % SiSe_2 . Діаграма побудована в межах даного проміжку через гідроліз зразків системи в інтервалі концентрацій більше 50 мол. % SiSe_2 . Встановлено існування у даній системі двох тернарних сполук Tl_4SiSe_4 та Tl_2SiSe_3 з конгруентним типом плавлення при температурах 657 та 833 K відповідно [17]. Згідно дослідження, проведеного у роботі [19] при мольному співвідношенні, що становить 66.7 мол. % SiSe_2 (рис. 2.13) утворюється третя потрійна сполука в цій системі $\text{Tl}_2\text{Si}_2\text{Se}_5$, склад якої відповідає мольному співвідношенню компонентів $\text{Tl}_2\text{Se} : \text{SiSe}_2$, що відносяться як 1:2. [19; 20].

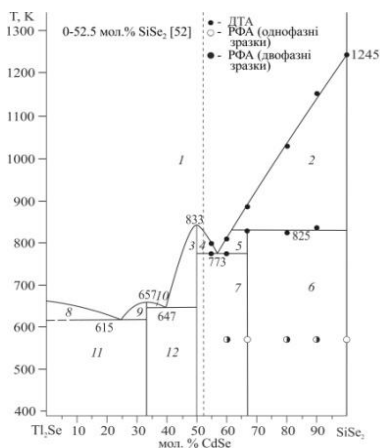


Рис. 2.13. Перепіз $\text{Tl}_2\text{Se}-\text{SiSe}_2$
(0–52.5 мол. % SiSe_2 [17],
55–100 мол. % SiSe_2 [19; 20]:
1 – L, 2 – L+ SiSe_2 ,
3, 4 – L+ Tl_2SiSe_3 ,
5 – L+ $\text{Tl}_2\text{Si}_2\text{Se}_5$,
6 – $\text{Tl}_2\text{Si}_2\text{Se}_5$ + SiSe_2 ,
7 – Tl_2SiSe_3 + $\text{Tl}_2\text{Si}_2\text{Se}_5$,
8 – L+ Tl_2Se , 9, 10 – L+ Tl_4SiSe_4 ,
11 – Tl_2Se + Tl_4SiSe_4 ,
12 – Tl_4SiSe_4 + Tl_2SiSe_3

Параметри кристалічної структури тернарних сполук систем $\text{Tl}_2\text{X}-\text{SiX}_2$ ($\text{X} = \text{S}, \text{Se}$) наведено в табл. 2.2. Тернарні сполуки Tl_4SiS_4 та Tl_4SiSe_4 кристалізуються в моноклінній сингонії, ПГ Cc та $C2/c$ відповідно. Сполуки Tl_2SiS_3 та Tl_2SiSe_3 , що є ізоструктурними, кристалізуються в триклінній сингонії, та відносяться до ПГ $P-1$.

Таблиця 2.2

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

Сполука	ПГ	Періоди ґратки, нм			Л-ра
		<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	
Tl ₂ SiS ₃	P-1	0,6699	0,6645	0,8380	[18]
		$\alpha=90,32^{\circ}; \beta=112,00^{\circ};$ $\gamma=112,32^{\circ}$			
Tl ₄ SiS ₄	Cc	1,2518	1,1241	0,7567	[22]
		$\beta=112,80^{\circ}$			
Tl ₂ SiSe ₃	P-1	0,6875	0,6866	0,8731	[20]
		$\alpha=90,50^{\circ}; \beta=111,69^{\circ};$ $\gamma=113,70^{\circ}$			
Tl ₄ SiSe ₄	C2/c	1,1664	0,7277	2,4903	[22]
		$\beta=99,93^{\circ}$			

Для вивчення можливості існування сполуки складу Tl_2SiTe_3 досліджено квазіподвійний переріз $Tl_2Te-SiTe_2$ [23]. Підтверджено методами РФА та ДТА кристалографічні параметри та спосіб утворення бінарних телуридів Tl_2Te і $SiTe_2$ та виявлено в даній системі – при їх співвідношенні, що відповідають складам 9:1, 2:1, 1:1 та 1:2 чотири нових набори відбить на дифрактограмах зразків, що відповідають формулам нових тернарних сполук складів $Tl_{18}SiTe_{11}$, Tl_4SiTe_4 , Tl_2SiTe_3 , $Tl_2Si_2Te_5$ відповідно.

Результати РФА для зразків політермічного перерізу $Tl_2Te-SiTe_2$ потрійної системи $Tl-Si-Te$ при 470 К представлено на рис. 2.14.

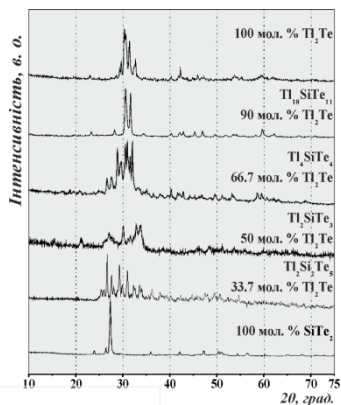


Рис. 2.14. Дифрактограми зразків системи $\text{Tl}_2\text{Te}-\text{SiTe}_2$ при 470 К [23]

Для зразка, формула якого виражається складом $\text{Tl}_{18}\text{SiTe}_{11}$, проведено вивчення якісного та кількісного складу за допомогою методу СЕМ/ЕДС. Мікроснімок поверхні досліджуваного зразка, який використовували для якісного та кількісного аналізу зображено на рис. 2.15, а.

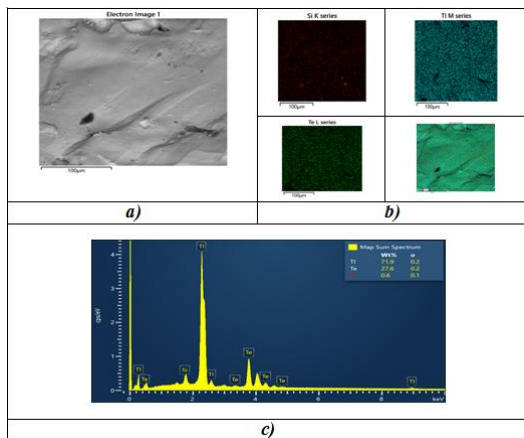


Рис. 2.15. Результати СЕМ/ЕДС для сполуки $\text{Tl}_{18}\text{SiTe}_{11}$ (ваг. %): мікрофото поверхні (а), результати мапування (b), елементний склад зразка (с) [23]

На рис. 2.15, b показано результати елементного аналізу. На рис. 2.15, c наведено результати співвідношення елементів зразка з вихідним складом $\text{Tl}_{18}\text{SiTe}_{11}$. Усередненим результатом

дослідження є склад $Tl_{18}Si_{1.09}Te_{11.06}$, що дуже добре узгоджується з співвідношенням атомів $Tl:Si:Te$ як 18:1:11 відповідно [23].

Побудована діаграма стану перерізу $Tl_2Te-SiTe_2$ (рис. 2.16) належить до квазібінарних систем.

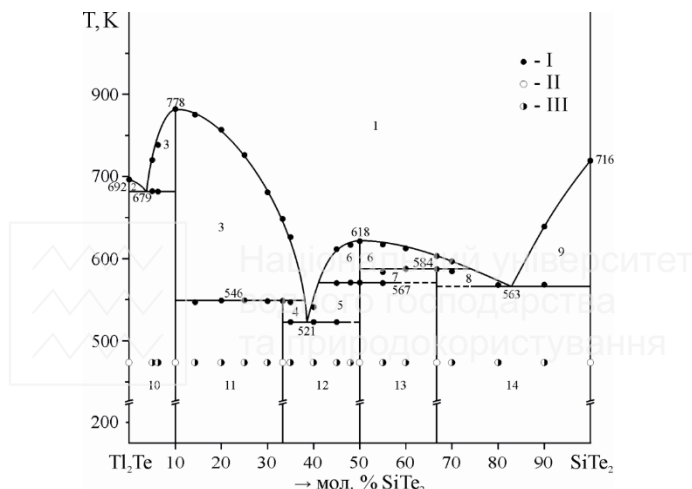


Рис. 2.16. Діаграма стану системи $Tl_2Te-SiTe_2$ [23]:

(I – результати ДТА; II – однофазні зразки згідно РФА,

III – двофазні зразки згідно РФА)

- 1 – L ; 2 – $L+Tl_2Te$; 3 – $L+Tl_{18}SiTe_{11}$; 4 – $L+Tl_4SiTe_4$; 5 – $L+HTM-Tl_2SiTe_3$; 6 – $L+BTM-Tl_2SiTe_3$; 7 – $BTM-Tl_2SiTe_3+Tl_2Si_2Te_5$; 8 – $L+Tl_2Si_2Te_5$; 9 – $L+SiTe_2$; 10 – $Tl_2Te+Tl_{18}SiTe_{11}$; 11 – $Tl_{18}SiTe_{11}+Tl_4SiTe_4$; 12 – $Tl_4SiTe_4+HTM-Tl_2SiTe_3$; 13 – $HTM-Tl_2SiTe_3+Tl_2Si_2Te_5$; 14 – $Tl_2Si_2Te_5+SiTe_2$

Результати ДТА підтверджують результати РФА. Із чотирьох нових телуридів два $Tl_{18}SiTe_{11}$ та Tl_2SiTe_3 утворюються конгруентно при температурах 778 і 618 К, а Tl_4SiTe_4 та $Tl_2Si_2Te_5$ – інконгруентно при 546 та 584 К відповідно. Крім цього, Tl_2SiTe_3 володіє фазовим переходом $BTM \leftrightarrow HTM$ при 567 К. Ліквідус системи представлений сімома кривими первинної кристалізації сполук Tl_2Te , $Tl_{18}SiTe_{11}$, Tl_4SiTe_4 , $HTM-Tl_2SiTe_3$, $BTM-Tl_2SiTe_3$, $Tl_2Si_2Te_5$ та $SiTe_2$. Вони з'єднуються між собою в двох перитектичних, трьох

евтектичних точках та в точці виходу на лінію ліквідусу НТМ- Tl_2SiTe_3 . Перитектичні процеси, що відповідають інконгруентному плавленню двох сполук мають такий вигляд: $Lp_1 + Tl_{18}SiTe_{11} \leftrightarrow Tl_4SiTe_4$ (37 мол. % $SiTe_2$, 563 K) та $Lp_2 + HTM-Tl_2SiTe_3 \leftrightarrow Tl_2Si_2Te_5$ (74 мол. % $SiTe_2$, 563 K). Три нонваріантних евтектичних процеси, що проходять в даній системі, відповідають наступним реакціям: $Le_1 \leftrightarrow Tl_2Te + Tl_{18}SiTe_{11}$ (~4 мол. % $SiTe_2$, 679 K), $Le_2 \leftrightarrow Tl_4SiTe_4 + HTM-Tl_2SiTe_3$ (39 мол. % $SiTe_2$, 521 K), $Le_3 \leftrightarrow Tl_2Si_2Te_5 + SiTe_2$ (83 мол. % $SiTe_2$, 563 K).

Система Tl_2S-GeS_2 вивчалася в роботах [24; 25], де встановлено утворення сполук Tl_4GeS_4 , Tl_2GeS_3 та $Tl_2Ge_2S_5$, які плавляться конгруентно при 677 K, 763 K і 868 K відповідно (рис. 2.17). Ці сполуки утворюють між собою, а також з компонентами системи, евтектики при 648 K ($L \leftrightarrow Tl_2S + Tl_4GeS_4$), 644 K ($L \leftrightarrow Tl_4GeS_4 + Tl_2GeS_3$), 748 K ($L \leftrightarrow Tl_2GeS_3 + Tl_2Ge_2S_5$) та 848 K ($L \leftrightarrow Tl_2Ge_2S_5 + GeS_2$). Склади евтектичних точок цього перерізу становлять 25, 43, 55 та 73 мол. % GeS_2 відповідно. Для усіх трьох сполук є властивим те, що усі три халькогеніди кристалізуються в моноклінній структурі, проте в різних ПГ цієї сингонії: *Cc* (Tl_4GeS_4) [26], *P-1* (Tl_2GeS_3) [27], а також *C2/c* для сполуки $Tl_2Ge_2S_5$ [28].

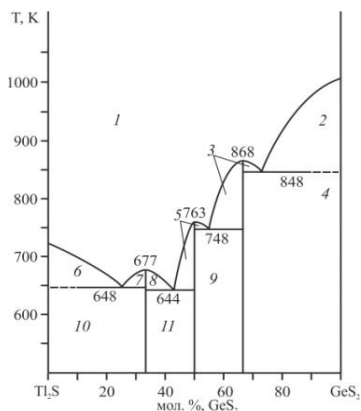


Рис. 2.17. Діаграма стану системи Tl_2S-GeS_2 [25]:

- 1 – L, 2 – $L+GeS_2$,
- 3 – $L+Tl_2Ge_2S_5$,
- 4 – $Tl_2Ge_2S_5+GeS_2$,
- 5 – $L+Tl_2GeS_3$, 6 – $L+Tl_2S$,
- 7, 8 – $L+Tl_4GeS_4$,
- 9 – $Tl_2GeS_3+Tl_2Ge_2S_5$,
- 10 – $Tl_2S+Tl_4GeS_4$,
- 11 – $Tl_4GeS_4+Tl_2GeS_3$

Діаграми стану системи $Tl_2Se-GeSe_2$ представлено в роботах [29–32]. Однак, у всіх цих дослідженнях однозначної

відповіді про характер фізико-хімічної взаємодії немає. Так, авторами [29] встановлено існування трьох тернарних фаз: Tl_4GeSe_4 , яка плавиться конгруентно при температурі 655 К, Tl_2GeSe_3 та $\text{Tl}_2\text{Ge}_2\text{Se}_5$, що утворюються за перитектичними реакціями при температурах 714 К та 775 К відповідно. У [30] говориться про існування трьох сполук: Tl_4GeSe_4 з конгруентним характером плавлення при температурі 661 К, Tl_2GeSe_3 і $\text{Tl}_2\text{Ge}_2\text{Se}_5$, які утворюються за перитектичними реакціями при 721 К і 773 К відповідно. На діаграмі стану, дослідженій авторами роботи [31], показано утворення цих сполук з відкритим максимумом плавлення при температурах 650 К, 710 К і 770 К. Останні дослідження (рис. 2.18) підтверджують утворення сполук таких же мольних складів, які відрізняються характером плавлення: Tl_4GeSe_4 і Tl_2GeSe_3 – конгруентно при температурі 661 К і 706 К відповідно, причому Tl_2GeSe_3 плавиться у перехідній точці, а $\text{Tl}_2\text{Ge}_2\text{Se}_5$ – інконгруентно при температурі 778 К [32]. Склади евтектичних нонваріантних точок відповідають наступним координатам: 20 мол. % GeSe_2 (при температурі 610 К) та 35 мол. % GeSe_2 (при температурі 624 К).

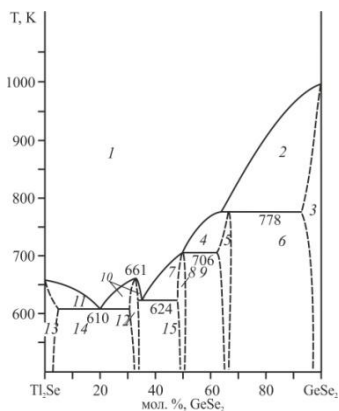


Рис. 2.18. Діаграма стану системи $\text{Tl}_2\text{Se}-\text{GeSe}_2$ [32]:

- 1 – L, 2 – L+ GeSe_2 , 3 – GeSe_2 ,
- 4 – L+ $\text{Tl}_2\text{Ge}_2\text{Se}_5$, 5 – $\text{Tl}_2\text{Ge}_2\text{Se}_5$,
- 6 – $\text{Tl}_2\text{Ge}_2\text{Se}_5+\text{GeSe}_2$,
- 7 – L+ Tl_2GeSe_3 , 8 – Tl_2GeSe_3 ,
- 9 – $\text{Tl}_2\text{GeSe}_3+$
- $\text{Tl}_2\text{Ge}_2\text{Se}_5$, 10 – L+ Tl_4GeSe_4 ,
- 11 – L+ Tl_2Se , 12 – Tl_4GeSe_4 ,
- 13 – Tl_2Se , 14 – $\text{Tl}_2\text{Se}+\text{Tl}_4\text{GeSe}_4$,
- 15 – $\text{Tl}_4\text{GeSe}_4+\text{Tl}_2\text{GeSe}_3$

Для систем $\text{Tl}_2\text{X}-\text{GeX}_2$ кристалічні у комплексі з деякими фізичними параметрами квазіпотрійних халькогенідних сполук наведено в табл. 2.3.

Таблиця 2.3

Кристалічні-хімічні параметри сполук системи Tl_2X-GeX_2

Сполука	ПГ	Періоди ґратки, нм			Літ-ра
		<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	
Tl ₄ GeS ₄	Cc	1,2501	1,1248	0,7608	[26]
		β=112,21°			
Tl ₂ GeS ₃	P-1	0,6702	0,6748	0,8446	[27]
		α=90,38°; β=111,63°; γ=113,29°			
Tl ₂ Ge ₂ S ₅	C2/c	1,4967	1,4980	0,8812	[28]
		β=106,98°			
Tl ₄ GeSe ₄	C2/c	1,16700	0,73170	2,56030	[33]
		β=106,54°			
Tl ₂ GeSe ₃	P-1	0,6925	0,6934	0,8771	[33]
		α=90,55°; β=111,42°; γ=114,45°			
Tl ₂ Ge ₂ Se ₅	C2/c	1,5602	1,5549	0,9052	[34]
		β=107,10°			

Квазіподвійна система Tl_2S-SnS_2 згідно з результатами робіт [35] характеризується утворенням трьох тернарних сполук: Tl_4SnS_4 та Tl_2SnS_3 – з конгруентним характером плавлення в межах 738–741 К та 698–699 К відповідно, а також $Tl_2Sn_2S_5$, що плавиться інконгруентно при температурі 733 К. В роботі [36] наведено також три тернарні сполуки: Tl_4SnS_4 та Tl_2SnS_3 , які плаваються конгруентно при 723 К та 693 К – відповідно, а $Tl_4Sn_5S_{12}$ – утворюється за перитектичною реакцією $L+SnS_2 \leftrightarrow Tl_4Sn_5S_{12}$ при 730 К (рис. 2.19). У роботі [29] показано, що для сполук Tl_4SnS_4 та Tl_2SnS_3 області гомогенності при температурі 423 К, яка відповідає гомоненізуючому відпалу у цій системі, становлять 1,4 мол. % та 0,5 мол. % відповідного компонента. Згідно досліджень, проведених авторами роботи [39] усі три сполуки – Tl_4SnS_4 , Tl_2SnS_3 $Tl_2Sn_2S_5$ – кристалізуються в моноклінній сингонії, але у різних ПГ: $P2_1/c$, $C2/m$, $C2/c$ (табл. 2.4).

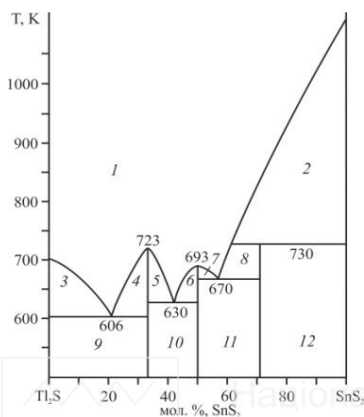


Рис. 2.19. Діаграма стану системи $\text{Tl}_2\text{S}-\text{SnS}_2$ [30]:

- 1 – L, 2 – $L+\text{SnS}_2$,
 3 – $L+\text{Tl}_2\text{S}$, 4 – $L+\text{Tl}_4\text{SnS}_4$,
 5 – $L+\text{Tl}_4\text{SnS}_4$, 6 – $L+\text{Tl}_2\text{SnS}_3$,
 7 – $L+\text{Tl}_2\text{SnS}_3$, 8 – $L+\text{Tl}_2\text{Sn}_2\text{S}_5$,
 9 – $\text{Tl}_2\text{S}+\text{Tl}_4\text{SnS}_4$, 10 – $\text{Tl}_4\text{SnS}_4+\text{Tl}_2\text{SnS}_3$, 11 – $\text{Tl}_2\text{SnS}_3+\text{Tl}_2\text{Sn}_2\text{S}_5$,
 12 – $\text{Tl}_2\text{Sn}_2\text{S}_5+\text{SnS}_2$

Систему $\text{Tl}_2\text{Se}-\text{SnSe}_2$ досліджували неодноразово [32; 40; 41] (рис. 2.20). Існування сполук Tl_4SnSe_4 та Tl_2SnSe_3 підтверджують автори усіх цих робіт, однак спосіб їх утворення подається різний: наприклад, Tl_4SnSe_4 плавиться інконгруентно при 698 K [37], а згідно [42] – конгруентно при 714 чи 699 K; Tl_2SnSe_3 плавиться конгруентно при 745 чи 736 K [35, 40] та інконгруентно при 714 K [42]. Згідно [41] у цій системі стійкою у вузькому інтервалі температур є сполука $\text{Tl}_2\text{Sn}_2\text{Se}_5$, яка утворюється за перитектичною реакцією $L+\text{SnSe}_2 \leftrightarrow \text{Tl}_2\text{Sn}_2\text{Se}_5$ в межах 728–745 K і в межах 636–658 K розкладається згідно рівняння $\text{Tl}_2\text{Sn}_2\text{Se}_5 \leftrightarrow \text{Tl}_2\text{SnSe}_3+\text{SnSe}_2$; про існування цієї сполуки в [35] не згадується. У роботі [41] подано також утворення ще двох конгруентних сполук складів $\text{Tl}_{30}\text{SnSe}_{17}$ та $\text{Tl}_4\text{Sn}_3\text{Se}_8$ при 663 K та 749 K відповідно. На рис. 2.20 наведена діаграма стану цієї системи за результатами роботи [32] Tl_2Se і SnSe_2 разом з проміжними сполуками системи утворює евтектики, нонваріантні точки існують при 633 K і 12,5 мол. % SnSe_2 , 693 K і 40 мол. % SnSe_2 та 723 K і 62 мол. % SnSe_2 . Горизонталь при 710 K інтерпретована як поліморфне перетворення еквімолярної проміжної сполуки. У роботі [34] на мікродіаграмі наведено дані з досліджень системи, що обговорюється, де показано, що область гомогенності при температурі 423 K для сполуки Tl_4SnSe_4 складає 1,0 мол. %.

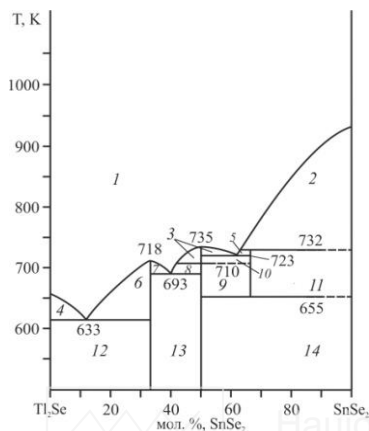


Рис. 2.20. Діаграма стану системи $\text{Tl}_2\text{Se}-\text{SnSe}_2$ [32]:
 1 – L, 2 – L+ SnSe_2 , 3 – L+BTM- Tl_2SnSe_3 , 4 – L+ Tl_2Se ,
 5 – L+ $\text{Tl}_2\text{Sn}_2\text{Se}_5$, 6 – L+ Tl_4SnSe_4 ,
 7 – L+ Tl_4SnSe_4 , 8 – L+HTM- Tl_2SnSe_3 , 9 – HTM- Tl_2SnSe_3 +
 $\text{Tl}_2\text{Sn}_2\text{Se}_5$, 10 – BTM- Tl_2SnSe_3 +
 $\text{Tl}_2\text{Sn}_2\text{Se}_5$, 11 – $\text{Tl}_2\text{Sn}_2\text{Se}_5$ + SnSe_2 ,
 12 – Tl_2Se + Tl_4SnSe_4 ,
 13 – Tl_4SnSe_4 + Tl_2SnSe_3 ,
 14 – Tl_2SnSe_3 + SnSe_2

Встановлено, що сполука Tl_4SnSe_4 є ізоструктурною до її сульфуровмісного аналогу Tl_4SnS_4 та кристалізується в моноклінній сингонії, ПГ $P2_1/c$ [42]; а Tl_2SnSe_3 – у ромбічній, ПГ $Pnam$ [43] (табл. 2.4). Рівноваги в системі $\text{Tl}_2\text{Se}-\text{SnSe}_2$ досліджували в [44], де також зафіксовано утворення трьох вищезгаданих сполук.

Таблиця 2.4
 Кристалічні та деякі фізичні параметри сполук систем $\text{Tl}_2\text{X}-\text{SnX}_2$

Сполука	ПГ	Періоди ґратки, нм			Л-ра
		<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	
Tl_4SnS_4	$P2_1/c$	0,8395	0,8280	1,5398	[37]
Tl_2SnS_3	$C2/m$	2,303	0,3834	0,7379	[38]
$\text{Tl}_2\text{Sn}_2\text{S}_5$	$C2/c$	1,1115	0,7723	1,1492	[39]
Tl_4SnSe_4	$P2_1/c$	0,8481	0,8411	1,5800	[42]
Tl_2SnSe_3	$Pnam$	0,8051	0,8169	2,124	[43]

Отже, для сполук з атомним співвідношенням елементів, що відповідає складам $Tl_4D^{IV}X_4$, $Tl_2D^{IV}X_3$ та декотрих сполук складу $Tl_2D^{IV}X_5$ характерна низька симетрія (табл. 2.2–2.4). Згадувані халькогеніди кристалізуються здебільшого в триклінній та в моноклінній сингоніях, деякі – в ромбічній. Нецентросиметрична природа кристалічної структури сполук загальної формули $Tl_2D^{IV}X_3$ дозволяє застосовувати їх у якості матеріалів, що проявляють нелінійно-оптичні ефекти у галузях, де такі властивості необхідні [44].

2.3. Системи $B^{II}X-D^{IV}X_2$ (B^{II} – Zn, Cd, Hg, Pb; D^{IV} – Si, Ge, Sn; X – S, Se, Te)

В роботах [45–48] повідомляється про утворення сполук з Цинком, Кадмієм, Меркурієм при різних мольних співвідношеннях елементів, а саме 2–1–4, 2–1–3 та 1–1–3 (наприклад $CdSnS_3$, $ZnGeSe_3$, Cd_2GeS_4 , Zn_2GeSe_4 , Cd_2GeSe_4 тощо). Однак отримати їх авторам робіт [49–52] не вдалося. В значній частині кадміє- та меркурійовмісних систем із Si та Ge відомі сполуки, що відповідають співвідношенню елементів, які становлять 2–1–4 та 4–1–6 [51–53].

При дослідженнях квазіподвійної системи **ZnSe–GeSe₂** (рис. 2.21), що були проведені в роботі [49], повідомляється про евтектичний характер взаємодії між вихідними компонентами.

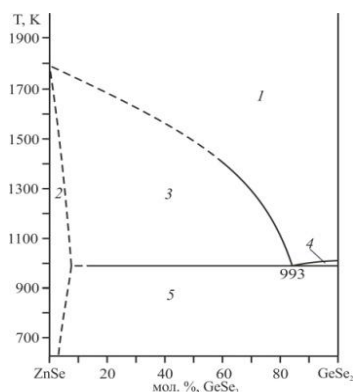


Рис. 2.21. Діаграма стану системи ZnSe–GeSe₂ [48]
1 – L, 2 – β , 3 – $L+\beta$,
4 – $L+GeSe_2$, 5 – $\beta+GeSe_2$

Координати евтектичної точки становлять 16 мол. % ZnSe та температура 993 К.

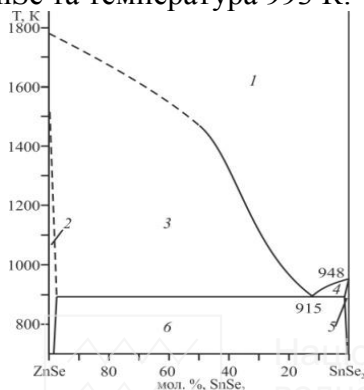


Рис. 2.22. Діаграма стану системи ZnSe–SnSe₂ [49]:

1 – L, 2 – β , 3 – L + β ,
4 – L + SnSe₂, 5 – SnSe₂,
6 – β + SnSe₂

Дослідження квазіподвійної системи **ZnSe–SnSe₂**, що проведені в роботах [49; 50], вказують на евтектичний тип взаємодії (рис. 2.22) з координатами евтектичної точки 12 мол. % ZnSe [50] або 16 мол. % ZnSe [49] та температурою евтектичного процесу 915 К згідно результатів обох робіт.

Початкові дослідження [45] взаємодії в системі **CdS–GeS₂** вказують на утворення сполуки Cd₂GeS₄. Однак подальші вивчення цієї системи уточнюють склад до Cd₄GeS₆ [53–57]. Ця сполука утворюється перитектично при 1337 [52] чи 1293 К [53] (координата перитектичної точки 28 мол. % GeS₂) та володіє фазовим переходом при 1306–1308 К; склад евтектичної точки 69 мол. % GeS₂ при 1076 К (рис. 2.23) [52], що узгоджується з [53]. Розчинність на її основі НТМ–Cd₄GeS₆ знаходиться в межах 20–21 мол. % GeS₂ (або 19.9–20.75 мол. % GeS₂ згідно з тензіметричними даними [55]). Значення твердих розчинів при температурі відпау 810 К на основі компонентів системи становить менше 1.5 мол. % GeS₂ на основі CdS та менше 1 мол. % CdS на основі GeS₂. Згідно з [56] сполука Cd₄GeS₆ утворюється при 1048 К зі складом перитектичної точки – 30 мол. % GeS₂. Координати евтектики – 79 мол. % GeS₂, 973 К. Розчинність на основі GeS₂ становить до 7 мол. % CdS при 973 К. Cd₄GeS₆ кристалізується у власному структурному типі з

тетраедричним оточенням (моноклінна сингонія, ПГ *Cc* [57]) і є родоначальником сполук ікосаедричного класу (табл. 2.5).

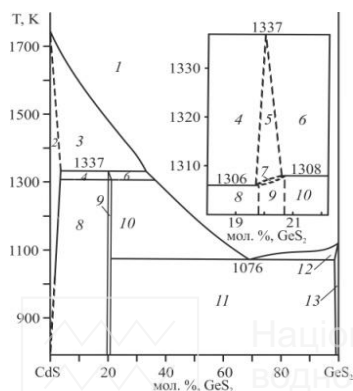


Рис. 2.23. Діаграма стану системи CdS-GeS_2 [52]:

- 1 – L, 2 – β , 3 – L + β ,
 4 – β + α' - Cd_4GeS_6 , 5 – α' - Cd_4GeS_6 , 6 – L + α' - Cd_4GeS_6 ,
 7 – α - Cd_4GeS_6 + α' - Cd_4GeS_6 ,
 8 – β + α - Cd_4GeS_6 ,
 9 – α - Cd_4GeS_6 ,
 10 – L + α - Cd_4GeS_6 , 11 – α - Cd_4GeS_6 + γ , 12 – L + γ , 13 – γ

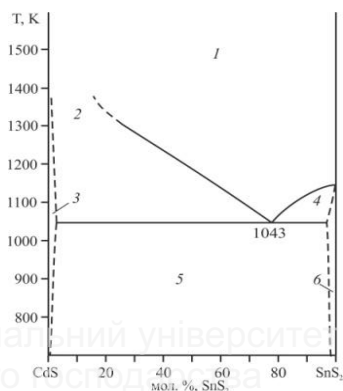


Рис. 2.24. Діаграма стану системи CdS-SnS_2 [48]:

- 1 – L, 2 – L + β , 3 – β ,
 4 – L + γ , 5 – β + γ , 6 – γ

Перші дослідження системи **CdS-SnS₂** проведено у [58], де вказано на утворення трьох сполук: CdSn_2S_5 , що утворюється конгруентно при 1075 K, а також CdSnS_3 та Cd_2SnS_4 , що утворюються перитектично при 960 та 1060 K відповідно. Також про існування сполуки CdSnS_3 вказано у [46]. Подальші дослідження заперечують їх існування. Так, наприклад, діаграма стану системи CdS-SnS_2 (рис. 2.24) згідно [49] належить до евтектичного типу без утворення проміжних сполук. Координати евтектичної точки складають 22 мол. % CdS та 1043 K.

Система **CdSe-SiSe₂** досліджувалася в роботах [60; 61] та представлена на рис. 2.25. Сполука Cd_4SiSe_6 утворюється інконгруентно при 1416 K та має поліморфний перехід при

1231–1237 К (з областю гомогенності). Склад евтектичної точки 59 мол. % SiSe_2 при 1185 К. Область гомогенності на основі сполуки $\alpha\text{-Cd}_4\text{SiSe}_6$ знаходиться в межах 19.9–20.5 мол. % SiSe_2 . Розчинність подвійної сполуки SiSe_2 в CdSe складає не більше, ніж 0.6 мол. % CdSe . Потрійна сполука $\alpha\text{-Cd}_4\text{SiSe}_6$ кристалізується в структурі з моноклінною сингонією, ПГ C_s , згідно [61; 62] (табл. 2.5).

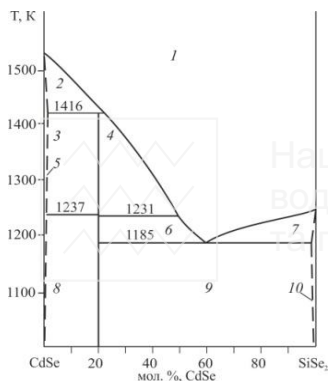


Рис. 2.25. Діаграма стану системи CdSe-SiSe_2 [61]:

- 1 – L , 2 – $L+\beta$, 3 – $\beta+\alpha'\text{-Cd}_4\text{SiSe}_6$,
4 – $L+\alpha'\text{-Cd}_4\text{SiSe}_6$, 5 – β ,
6 – $L+\alpha\text{-Cd}_4\text{SiSe}_6$, 7 – $L+\gamma$,
8 – $\beta+\alpha\text{-Cd}_4\text{SiSe}_6$,
9 – $\alpha\text{-Cd}_4\text{SiSe}_6+\gamma$, 10 – γ

У квазіподвійній системі CdSe-GeSe_2 , що зображена на рис. 2.26, встановлено утворення інконгруентної потрійної

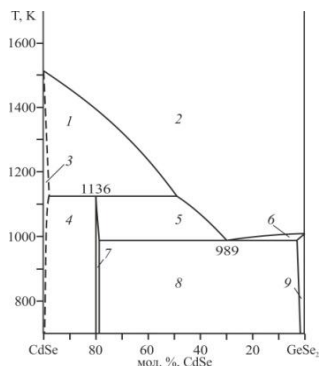


Рис. 2.26. Діаграма стану системи CdSe-GeSe_2 [64]:

- 1 – $L + \beta$, 2 – L , 3 – β ,
4 – $\beta+\text{Cd}_4\text{SiSe}_6$, 5 – $L+\text{Cd}_4\text{SiSe}_6$,
6 – $L+\gamma$, 7 – Cd_4SiSe_6 ,
8 – $\text{Cd}_4\text{SiSe}_6+\gamma$, 9 – γ

сполуки Cd_4GeSe_6 при температурі 1113 К або при 1136 К згідно [63; 64] відповідно (перитектична точка відповідає складу 49 мол. % CdSe). Між цією сполукою та GeSe_2 протікає

евтектична взаємодія при складі концентрацій 30 мол. % CdSe і температурі 989 К.

Таблиця 2.5

Кристалографічні параметри сполук систем CdX-Si(Ge)X_2 ,
де $X = \text{S, Se}$

Сполука	ПГ	Періоди ґратки, нм			Л-ра
		<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	
Cd_4GeSe_6	<i>Cc</i>	12.346(2)	7.084(1)	12.378(2)	[57]
		$\beta = 110.20(2)^\circ$			
Cd_4SiSe_6	<i>Cc</i>	1.282(66)	7.35(91)	1281(97)	[60]
		$\beta = 110.052^\circ$			
Cd_4GeSe_6	<i>Cc</i>	1.2823	0.7409	1.2802	[63]
		$\beta = 109.60^\circ$			
		1.2847(3)	0.7407(2)	1.2854(2)	[64]
		$\beta = 109.82(1)^\circ$			

Діаграма стану квазіподвійної селенідної системи **CdSe-SnSe₂**, побудована згідно з даними [67] (рис. 2.27) та належить до евтектичного типу з близькими координатами

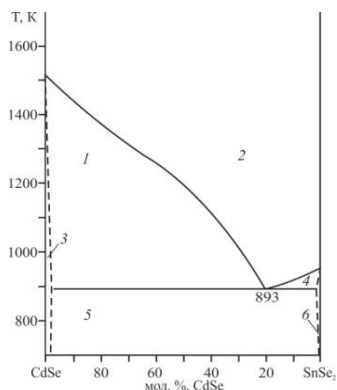


Рис. 2.27. Діаграма стану системи CdSe-SnSe_2 [50]:
1 – $L + \beta$, 2 – L , 3 – β ,
4 – $L + \gamma$, 5 – $\beta + \gamma$, 6 – γ

евтектичної точки по складу та температурі: 77–78 мол. % SnSe_2 та 891–893 К. Існування тернарної сполуки CdSnSe_3 , інформація про яку наведена в роботах [46], не виявлено.

Розчинність при температурі відпалу (823 К) на основі CdSe становить ~1 мол. % SnSe₂, на основі SnSe₂ – менше, ніж 0.5 мол. % CdSe [51].

Діаграма стану системи **HgS–SiS₂** в літературі не описана. Сполука Hg₄SiSe₆ синтезована при співвідношенні вихідних компонентів 4:1 в інтервалі 1073–1273 К [54; 70]. Вона кристалізується в моноклінній структурі, ПГ Cc [70] (табл. 2.6).

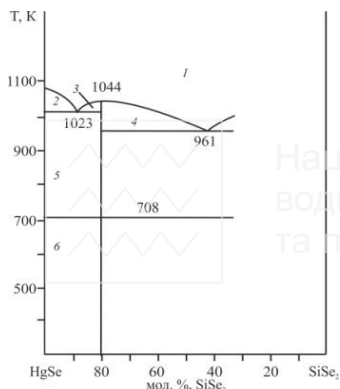


Рис. 2.28. Діаграма стану системи HgSe–SiSe₂ [70]:
 1 – L, 2 – L+HgSe, 3 – L+BTM-Hg₄SiSe₆, 4 – L+BTM-Hg₄SiSe₆,
 5 – HgSe+BTM-Hg₄SiSe₆, 6 – HgSe+HTM-Hg₄SiSe₆

Система **HgSe–SiSe₂** [69], досліджена в концентраційному інтервалі 0–60 мол. % SiSe₂ і показана на рис. 2.28. Встановлено існування сполуки Hg₄SiSe₆, що плавиться конгруентно при температурі 1044 К утворюючи евтектики з координатами нонваріантних точок 12 мол. % SiSe₂, 1023 К та 52 мол. % SiSe₂, 961 К. При температурі 708 К зафіксовано поліморфне перетворення тернарної сполуки Hg₄SiSe₆. НТМ Hg₄SiSe₆ кристалізується в нецентросиметричній моноклінній структурі, ПГ Cc [69] (табл. 2.6).

У системі **HgS–GeS₂** згідно даних, наведених авторами [70], існують дві тернарні сполуки – Hg₄GeS₆ і HgGe₂S₅. Для сполуки Hg₄GeS₆, що плавиться при температурі 993 К інконгруентно, характерний фазовий перехід при 668 К. Інша сполука HgGe₂S₅ утворюється за твердофазною реакцією, яка проходить згідно рівняння $GeS_2 + Hg_4GeS_6 \leftrightarrow HgGe_2S_5$ при температурі 838 К. Однак, в останньому дослідженні [72], згідно

якого на рис. 2.29 представлено фазові рівноваги даної системи, встановлено утворення лише однієї тернарної сполуки Hg_4GeS_6 за перитектичною реакцією: $L + \text{HgS} \leftrightarrow \text{Hg}_4\text{GeS}_6$ при 996 К. Точка перитектики (78 мол. % HgS) зміщена в сторону HgS у порівнянні з даними роботи [71].

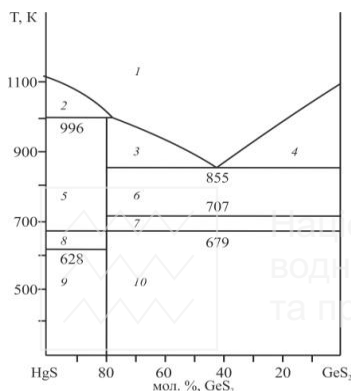


Рис. 2.29. Діаграма стану системи $\text{HgS}-\text{GeS}_2$ [71]:
 1 – L , 2 – $L + \text{HgS}$,
 3 – $L + \text{BTM}-\text{Hg}_4\text{GeS}_6$, 4 – $L + \text{GeS}_2$,
 5 – $\text{HgS} + \text{BTM}-\text{Hg}_4\text{GeS}_6$,
 6 – $\text{BTM}-\text{Hg}_4\text{GeS}_6 + \text{BTM}-\text{GeS}_2$,
 7 – $\text{BTM}-\text{Hg}_4\text{GeS}_6 + \text{HTM}-\text{GeS}_2$,
 8 – $\text{BTM}-\text{HgS} + \text{HTM}-\text{Hg}_4\text{GeS}_6$,
 9 – $\text{HTM}-\text{HgS} + \text{HTM}-\text{Hg}_4\text{GeS}_6$,
 10 – $\text{HTM}-\text{Hg}_4\text{GeS}_6 + \text{HTM}-\text{GeS}_2$

При температурі 679 К тернарна сполука володіє поліморфним перетворенням. Між Hg_4GeS_6 і GeS_2 утворюється евтектика, що плавиться при 855 К, і нонваріантна точка має склад 44 мол. % HgS . Горизонталь при 707 К належить поліморфному перетворенню сполуки GeS_2 , а при 628 К – перетворенню HgS . Авторами не встановлено утворення потрібної сполуки HgGe_2S_5 , про що свідчить наявність ефектів фазових перетворень для сполук Hg_4GeS_6 і GeS_2 по обидва боки від її стехіометричного складу (33,3 мол. % HgS). Як і попередні дві сіліційвісні, сполука Hg_4GeS_6 також кристалізується в моноклінній структурі, ПГ Cc , про що повідомляється у [54] (табл. 2.6).

Діаграма стану системи **$\text{HgSe}-\text{GeSe}_2$** (рис. 2.30) [72; 74], є евтектичного типу з координатами евтектики: температура 873 К та склад 58 мол. % GeSe_2 .

У цій системі знайдено утворення тернарної сполуки Hg_2GeSe_4 , що плавиться інконгруентно при температурі 893 К (склад перитектичної точки відповідає 40 мол. % GeSe_2), і

володіє поліморфним перетворенням при температурі 830 К. Структура низькотемпературної (НТ) модифікації є тетрагональною, типу кадмій тіогалату, ПГ I-4 (табл. 2.6 [75]).

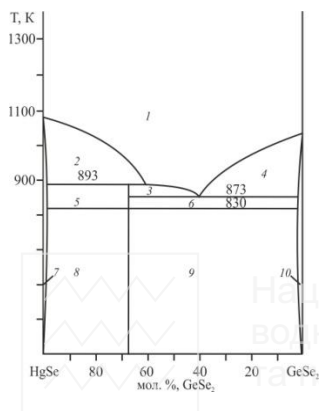


Рис. 2.30. Діаграма стану системи HgSe-GeSe_2 [72]:

- 1 – L, 2 – $L + \alpha\text{-HgSe}$, 3 – $L + \text{BTM-}\text{Hg}_2\text{GeSe}_4$, 4 – $L + \beta\text{-GeSe}_2$,
- 5 – $\alpha\text{-HgSe} + \text{BTM-}\text{Hg}_2\text{GeSe}_4$,
- 6 – $\text{BTM-}\text{Hg}_2\text{GeSe}_4 + \beta\text{-GeSe}_2$,
- 7 – $\alpha\text{-HgSe}$, 8 – $\alpha\text{-HgSe} + \text{HTM-}\text{Hg}_2\text{GeSe}_4$,
- 9 – $\text{HTM-}\text{Hg}_2\text{GeSe}_4 + \beta\text{-GeSe}_2$,
- 10 – $\beta\text{-GeSe}_2$

За характером фізико-хімічної взаємодії квазіпотрійна халькогенідна система HgS-SnS_2 (рис. 2.31) належить до V типу за класифікацією Розебома згідно з [72; 74]. Координати нонваріантної евтектичної точки становлять 48 мол. % HgS , 920 К. Горизонталь при температурі 620 К відповідає поліморфному перетворенню подвійної сполуки HgS . Розчинність сполуки HgS в SnS_2 при евтектичній температурі не перевищує 2 мол. %, а сполуки SnS_2 в HgS становить менше 1 мол. %.

Діаграма стану системи HgSe-SnSe_2 (рис. 2.32) вивчалася в роботах [72; 74; 75]. В ній утворюється одна тернарна фаза при 853 К за перитектичною реакцією $L + \alpha\text{-HgSe} \leftrightarrow \text{BTM-}\text{Hg}_2\text{SnSe}_4$. Фазове перетворення для останньої зафіксоване при 820 К. Координати евтектичної точки – 49 мол. % HgSe , 837 К. Розчинність сполуки Hg_2SnSe_4 в HgSe та SnSe_2 не перевищує 2 мол. % при евтектичній температурі. Ця потрійна сполука кристалізується в структурі тіогалату, ПГ I-4 (дефектний халькопірит) [75] (табл. 2.6).

Квазіпотрійні халькогенідні сполуки $\text{Hg}_4\text{D}^{\text{IV}}\text{X}_6$ володіють корисним набором електрохімічних і оптичних властивостей і є

до того ж перспективними матеріалами для використання у якості фотоелектродів електрохімічних перетворювачів сонячної енергії, іоноселективних та інфрачервоних датчиків. Відомо також про їх застосування у якості фотоелектрохімічних реєстраторів зображення [78].

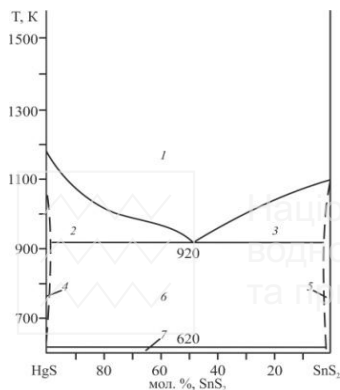


Рис. 2.31. Діаграма стану системи HgS-SnS_2 [74]:
 1 – L, 2 – $L+\alpha'-\text{HgS}$,
 3 – $L+\beta-\text{SnS}_2$, 4 – $\alpha'-\text{HgS}$,
 5 – $\beta-\text{SnS}_2$, 6 – $\alpha'-\text{HgS}+\beta-\text{SnS}_2$,
 7 – $\alpha-\text{HgS}+\beta-\text{SnS}_2$

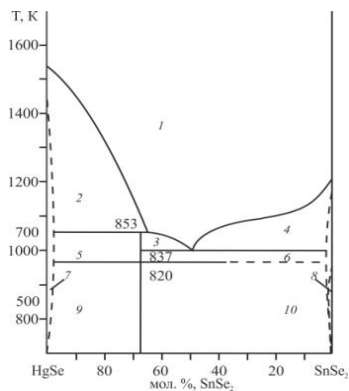


Рис. 2.32. Діаграма стану системи HgSe-SnSe_2 [74]:
 1 – L, 2 – $L+\alpha-\text{HgSe}$,
 3 – $L+\text{BTM-Hg}_2\text{SnSe}_4$,
 4 – $L+\beta-\text{SnSe}_2$,
 5 – $\alpha-\text{HgSe}+\text{BTM-Hg}_2\text{SnSe}_4$,
 6 – $\text{BTM-Hg}_2\text{SnSe}_4+\beta-\text{SnSe}_2$,
 7 – $\alpha-\text{HgSe}$, 8 – $\beta-\text{SnSe}_2$,
 9 $\text{HgSe}+\text{HTM-Hg}_2\text{SnSe}_4$,
 10 – $\text{HTM-Hg}_2\text{SnSe}_4+\beta-\text{SnSe}_2$

Таблиця 2.6

Кристалло- та фізико-хімічні характеристики
сполук систем $\text{HgX}-D^{\text{IV}}\text{X}_2$

Сполука	T _{пл} , К	ПГ	Періоди ґратки, нм			Л-ра
			a	B	c	
Hg ₄ SiS ₆	-	Cc	1,23020	0,71031	1,22791	[68]
			β=109,721°			
α-Hg ₄ SiSe ₆	788	Cc	1,28110	0,74034	1,27471	[68]
			β=109,605°			
α-Hg ₄ GeS ₆	668	Cc	1,234	0,7127	1,236	[56]
			β=109,45°			
α-Hg ₂ GeSe ₄	830	I4̄	0,56786	-	1,12579	[73]
α-Hg ₂ SnSe ₄	820	I4̄	0,57770	-	1,15570	[75]

Серед плумбумовмісних систем $\text{PbX}-D^{\text{IV}}\text{X}_2$ (D^{IV} – Si, Ge, Sn; X – S, Se) діаграми стану побудовані для чотирьох систем, для двох із них – не у всьому концентраційному інтервалі.

Згідно з [77] в системі **PbS–SiS₂**, діаграма стану якої зображена на рис. 2.33, *а*, при співвідношенні вихідних компонентів 3:2 утворюється тернарна сполука $\text{Pb}_3\text{Si}_2\text{S}_7$, що плавиться з відкритим максимумом (1080 K). На цій діаграмі не знайшов відображення процес утворення ще однієї сполуки Pb_2SiS_4 , відомості про кристалічну структуру якої подано в роботі [78]: ПГ $P2_1/c$ (табл. 2.7).

Діаграма стану системи **PbSe–SiSe₂** не побудована. В роботі [78] говориться про утворення потрійної сполуки Pb_2SiSe_4 , яку отримали сплавленням бінарних селенідів PbSe та SiSe₂ у співвідношенні 2:1. Згідно з проведеними результатами дослідження структури цієї фази було встановлено та показано приналежність її до моноклінної сингонії, а саме ПГ $P2_1/c$. Ця інформація наведена у табл. 2.7 [78].

Система **PbS–GeS₂** досліджена в роботі [79] і представлена діаграмою стану, що зображена на рис. 2.33, *б*. У ній утворюється дві потрійні сполуки: – PbGeS_3 , що плавиться інконгруентно при температурі 866 K, та Pb_2GeS_4 , яка плавиться конгруентно при 894 K. Евтектика між PbS та Pb_2GeS_4 має

координати 71 мол. % PbS_2 , 858 К. Ще одна евтектика в цій системі, між Pb_2GeS_4 та PbGeS_3 , координати якої відповідають концентрації, що містить 63,5 мол. % PbS_2 і плавиться при 853 К. Кристалохімічні характеристики тернарних халькогенідів цієї системи зібрані в табл. 2.7 [80; 81]. Для обох згаданих сполук притаманна кристалізація в моноклінній структурі з однаковою ПГ $P2_1/c$.

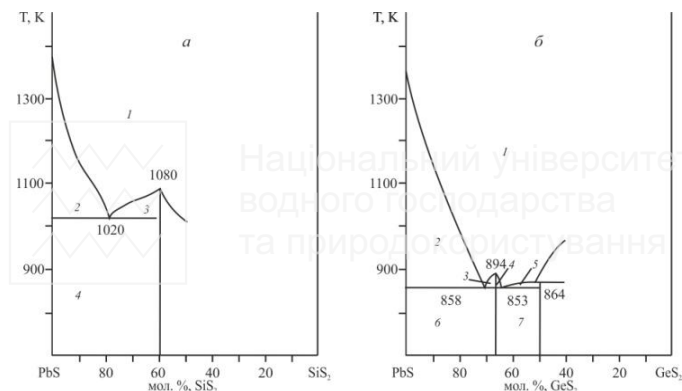


Рис. 2.33. Діаграми стану систем PbS-SiS_2 (а) [77] та PbS-GeS_2 (б) [79]:

- (а): 1 – L, 2 – $L+\text{PbS}$, 3 – $L+\text{Pb}_3\text{Si}_2\text{S}_7$, 4 – $\text{PbS}+\text{Pb}_3\text{Si}_2\text{S}_7$;
 (б): 1 – L, 2 – $L+\text{PbS}$, 3 – $L+\text{Pb}_2\text{Ge}_2\text{S}_4$, 4 – $L+\text{Pb}_2\text{Ge}_2\text{S}_4$,
 5 – $L+\text{PbGeS}_3$, 6 – $\text{PbS}+\text{Pb}_2\text{Ge}_2\text{S}_4$, 7 – $\text{Pb}_2\text{Ge}_2\text{S}_4+\text{PbGeS}_3$

Як видно з діаграми стану, поданої на рис. 2.34, а у системі **PbSe-GeSe₂** утворюється одна тернарна сполука Pb_2GeSe_4 за перитектичною реакцією $L+\text{PbSe} \leftrightarrow \text{Pb}_2\text{GeSe}_4$ при 863 К. Евтектика містить 56 мол. % PbSe та кристалізується при температурі 836 К [82].

Результати взаємодії в системі **PbS-SnS₂** [83] вказують на існування єдиної потрійної сполуки, що плавиться інконгруентно при температурі 1013 К. Її мольний склад відповідає формулі PbSnS_3 . Ця сполука кристалізується в ромбічній сингонії, ПГ $Pnam$ (табл. 2.7 [83]). Вона, як і інша потрійна сполука (PbSnS_2) у системі Pb-Sn-S , привертає до себе

увагу дослідників та виробників, оскільки може стати потенційним, економічно ефективним напівпровідниковим матеріалом, що використовується для термоелектричних застосувань [84].

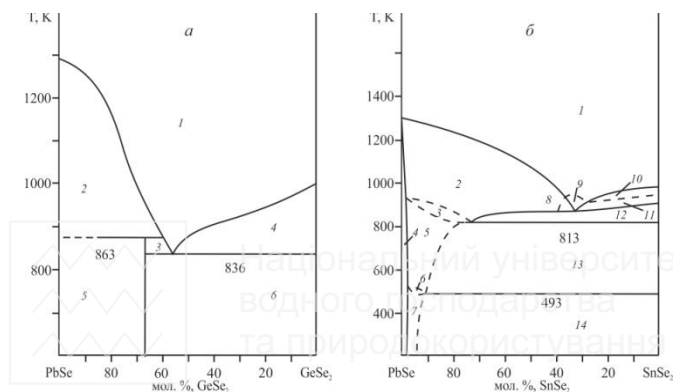


Рис. 2.34. Діаграми стану систем PbSe–GeSe₂ (а) [82]
та PbSe–SnSe₂ (б) [85]:

- (а): 1 – L, 2 – L+PbSe, 3 – L+Pb₂Ge₂Se₄, 4 – L+GeSe₂,
5 – PbSe+Pb₂Ge₂Se₄, 6 – Pb₂Ge₂Se₄+GeSe₂;
(б): 1 – L₁, 2 – L+PbSe, 3 – L₁+L₂+PbSe, 4 – PbSe, 5 – L₂+PbSe,
6 – L₂+PbSe+Se, 7 – PbSe+Se, 8 – L₁+PbSe+SnSe, 9 – L₁+SnSe,
10 – L₁+SnSe₂, 11 – L₁+SnSe+SnSe₂, 12 – L₁+PbSe+SnSe₂,
13 – L₂+PbSe+SnSe₂, 14 – Se+PbSe+SnSe₂

Система **PbSe–SnSe₂** вперше була опублікована в роботі [85], де вона розглядається як квазібінарний переріз евтектичного типу з нонваріантною точкою при 65 мол.% SnSe₂ при 844 К; області твердих розчинів з обох боків діаграми при евтектичній температурі становлять до 2,5 мол. %. Невеликі ендотермічні теплові ефекти при 813 і 489 К пояснюють частковою дисоціацією станум диселеніду на селен і станум селенід. Проте пізніші дослідження вищезгаданого перерізу [86] не підтвердили даної інформації. З діаграми стану, зображеної на рис. 2.34, б видно, що переріз PbSe–SnSe₂ є неквазібінарним.

Розчинність SnSe_2 в PbSe при 713 К не перевищує 5 мол. %. Між цими областями знаходиться невелика область первинної кристалізації твердих розчинів на основі SnSe . Горизонтальна лінія при 813 К відповідає перитектичній взаємодії, а при 493 К – кристалізації потрійної евтектики.

Таблиця 2.7

Кристалогісто- та фізико-хімічні характеристики сполук систем $B^{\text{II}}X-D^{\text{IV}}X_2$

Сполука	Т _{пл} , К	ПГ	Періоди ґратки, нм			Л-ра
			<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	
Pb ₂ SiS ₄	–	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	0,64721	0,66344	1,6832	[78]
			β=108,805°			
Pb ₂ GeS ₄	–	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	0,8567	0,7074	1,3616	[80]
			β = 111,5°			
PbGeS ₃	866 (і)	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	0,7224	1,0442	0,6825	[80]
			β=105,7°			
Pb ₂ GeS ₄	894 (к)	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	0,79742	0,89255	1,08761	[81]
			β=114,171°			
PbSnS ₃	–	<i>Pnam</i>	0,8738	0,3792	1,4052	[83]

Переріз, який сполучає граничні склади α та β твердих розчинів на основі PbSe і SnSe_2 , є квазібінарним у підсолідусній області, але не у всьому досліджуваному температурному інтервалі [87].

Потрійних сполук в системі Pb-Sn-Se не було виявлено. Встановлено, що фазові співвідношення аналогічні при температурах 623 та 773 К. Проте, незважаючи на відсутність тернарних сполук, сплави цієї системи представляють значний інтерес для термоелектричних застосувань.

2.4. Висновки до розділу 2

Проаналізовано дані досліджень щодо фазових рівноваг по обмежуючих перерізах у квазіподвійних системах

квазіпотрійних систем $Tl_2X-B^{II}X-D^{IV}X_2$ (B^{II} – Zn, Cd, Hg, Pb; D^{IV} – Si, Ge, Sn; X – S, Se, Te).

Квазібінарні системи $Tl_2X-B^{II}X$ (B^{II} – Zn, Cd; X – S, Se) в основному належать до евтектичного типу взаємодії між бінарними халькогенідами з незначними твердими розчинами на основі компонентів. Повідомляється також про утворення проміжних сполук в деяких із представлених в монографії системах. У певних системах неоднозначність існуючих результатів потребувала проведення додаткового експерименту для встановлення характеру взаємодії. З цією метою було побудовано діаграму стану системи $Tl_2Se-ZnSe$ та уточнено фазові рівноваги в системах $Tl_2Se-CdSe$, Tl_2S-HgS , $Tl_2Se-HgSe$. В цинко- та кадмійовмісних системах сполук не виявлено; діаграми перитектичного та евтектичного способів взаємодії (IV та V типи за Розебомом (Додаток А)) відповідно. В ртутієвмісних системах підтверджено існування сполук Tl_4HgS_3 , $Tl_2Hg_3S_4$, $Tl_2Hg_3Se_4$; у свинцювмісних системах утворюються сполуки складів $Tl_4PbS(Se)_3$. Тернарні сполуки $Tl_2Hg_3S(Se)_4$ кристалізуються в моноклінній сингонії (ПГ $C2/c$), для $HTM-Tl_4PbS_3$ та $VTM-Tl_4PbS_3$ встановлена тетрагональна та ромбічна сингонії відповідно, однак ПГ не встановлені; Tl_4PbSe_3 – в тетрагональній (ПГ $P4/ncc$).

Для квазібінарних систем типу $Tl_2X-D^{IV}X_2$ характерне утворення тернарних сполук при наступних молярних співвідношеннях компонентів: $Tl_2D^{IV}_2X_5$ (1:2), $Tl_2D^{IV}X_3$ (1:1) та $Tl_4D^{IV}X_4$ (2:1). Уточнено взаємодії в системі $Tl_2Se-SiSe_2$, де окрім двох відомих сполук (Tl_4SiSe_4 та Tl_2SiSe_3), встановлено утворення нової тернарної сполуки $Tl_2Si_2Se_5$. Побудовано діаграму стану системи $Tl_2Te-SiTe_2$, де виявлено чотири нові тернарні сполуки: $Tl_{18}SiTe_{11}$, Tl_4SiTe_4 , Tl_2SiTe_3 , $Tl_2Si_2Te_5$. Після проведеного аналізу даних літератури з фазового формування потрійних сполук стало очевидним переважання у даних системах конгруентного способу утворення для сполук типів $Tl_4D^{IV}X_4$ і $Tl_2D^{IV}X_3$, тоді як для сполук складу $Tl_2D^{IV}_2X_5$ більш властивим є інконгруентний механізм їх утворення, окрім сполук $Tl_2Si_2S_5$ та $Tl_2Ge_2S_5$, для яких властиво конгруентне утворення. Спостерігається закономірне пониження

температури плавлення для сульфуровмісних сполук типу $Tl_2D^{IV}X_3$ (в ряду $Si \rightarrow Ge \rightarrow Sn$), що можна пояснити зростаючим впливом на хімічний зв'язок ролі елемента D^{IV} , а саме – збільшення його іонного радіусу, що призводить до енергетичного послаблення хімічного зв'язку та зумовлює зменшення температури плавлення при переході $Si \rightarrow Ge \rightarrow Sn$. Така закономірність є характерною і для селеновмісних сполук даного типу. Тернарні сполуки $Tl_4Si(Ge)S_4$ та $Tl_4Si(Ge)Se_4$ кристалізуються в моноклінній сингонії (ПГ Cc та $C2/c$ відповідно). Сполуки $Tl_2Si(Ge)S(Se)_3$, що є ізоструктурними, кристалізуються в триклінній сингонії (ПГ $P-1$). Станумовмісні сполуки: $Tl_4SnS(Se)_4$, Tl_2SnS_3 , $Tl_2Sn_2S_5$ кристалізуються в моноклінній сингонії (ПГ: $P2_1/c$, $C2/m$, $C2/c$ відповідно); а Tl_2SnSe_3 – у ромбічній (ПГ $Pnam$).

У квазібінарних системах $B^{II}X-D^{IV}X_2$ дані про існування тернарних сполук типу $B^{II}_2D^{IV}X_4$, $B^{II}_2D^{IV}X_3$, $B^{II}D^{IV}X_3$, (2:1:4, 2:1:3 та 1:1:3) є суперечливими. Побудовано діаграми стану систем $ZnSe-GeSe_2$, $CdS-SnSe_2$, $CdSe-SnSe_2$, де сполуки не виявлені, як і в усіх станумовмісних системах. В кадмієвих та ртутієвих системах з Si та Ge утворюються сполуки типу $B^{II}_4D^{IV}X_6$, які належать до класу ікосаедричних, плавляться інконгруентно та значна їх кількість кристалізується в нецентросиметричній моноклінній сингонії ПГ Cc (за винятком систем $HgSe-GeSe_2$ та $HgSe-SnSe_2$, де утворюються ізоструктурні селеніди $Hg_2Ge(Sn)Se_4$ ПГ $I\bar{4}$).

2.5. Список джерел до розділу 2

1. Селезень А. О., Піскач Л. В. Фізико-хімічна взаємодія в системах $Tl_2Se-Zn(Cd)Se$. *Актуальні задачі хімії: дослідження та перспективи* : тези доп. VII Всеукр. наук. конф., м. Житомир, 19 квітня 2023 р. Житомир, 2023. С. 137–138.

2. Stasova M. M., Vainshtein B. K. Elektronograficheskoe opredelenie struktury Tl_2Se . *Krystallografiya*. 1958. Vol. 3, № 2. P. 141–147.

3. Abrykosov N. Kh., Bankyna V. F., Poretskaya L. V. i dr. Poluprovodnykovyie khalkohenidy i splavy na ikh osnove. Moskva : Nauka, 1975. P. 219.

4. Babanly M. B. et al. The Tl_2S – CdS phase diagram. *Zhurn. neorgan. khimii*. 1986. Vol. 31, No 10. P. 2634.

5. Guseinov F. H., Babanly M. B., Kuliev A. A. Phase equilibria and intermolecular inreraction in the TlSe (Tl_2Se)– CdSe systems. *Zhurn, neorgan, khimii*. 1981. Vol. 26, No 1. P. 215–217.

6. Mucha I. Phase studies on the quasi-binary thallium(I) selenide–cadmium selenide. *Thermochimica Acta*. 2011. Vol. 526, № 1. P. 107–110.

7. Kuliev A. A., Asadov M. M., Kuliev R. A., Babanly M. B. Phase equilibria in the Tl_2S – HgS and Tl_2Se – HgSe systems. *Zhurn. neorgan. Khimii*. 1978. Vol. 23. P. 854–856.

8. Asadov M. M., Babanly M. B., Kuliev A. A. Phase equilibria and thermodynamic properties of the Hg – Tl – Se system. *Zhurn. neorgan. Khimii*. 1982. Vol. 27. P. 3173–3178.

9. Мозолюк М. Ю. Взаємодія компонентів у системі Tl_2S – HgS – SnS_2 . *Молода наука Волині : пріоритети та перспективи досліджень* : матер. VI Міжнар. наук.-практ. конф. студентів і аспірантів, м. Луцьк, 14–15 травня 2012 р. Луцьк, 2012. С. 120–121.

10. Мозолюк М. Ю. Фазові рівноваги в системі Tl_2Se – HgSe – SnSe_2 при 520 К. *Молода наука Волині: пріоритети та перспективи досліджень* : матер. V Міжнар. наук.-практ. конф. студентів і аспірантів, м. Луцьк, 10–11 травня 2011. Луцьк, 2011. С. 307–308.

11. Мозолюк М. Ю. Фазові рівноваги та властивості фаз у системах Tl_2X – $\text{B}^{\text{II}}\text{X}$ – $\text{D}^{\text{IV}}\text{X}_2$ і $\text{TlC}^{\text{III}}\text{X}_2$ – $\text{D}^{\text{IV}}\text{X}_2$ (B^{II} – Hg , Pb ; C^{III} – Ga , In ; D^{IV} – Si , Ge , Sn ; X – S , Se) : дис. ... канд. хім. наук : 02.00.01. Луцьк, 2013. 138 с.

12. Малаховська-Росоха Т. О. Системи Tl – Sn(Pb) – S(Se, Te) : фазові рівноваги, одержання монокристалів тернарних сполук та їх властивості : автореф. дис. ... канд. хім. наук : 02.00.01. Ужгород, 2009. 20 с.

13. Філеп М. Й., Сабов М. Ю., Барчий І. Є., Соломон А. М. Фізико-хімічна взаємодія у системі $\text{Tl}_2\text{S}-\text{PbS}$. *Наук. вісн. Ужгород. нац. ун-ту*. 2011. Т. 26. С. 9–12.

14. Malakhovska-Rosokha T. O., Sabov M. Y., Barchii I. E., Peresh E. Yu. Phase equilibria in the $\text{Tl}_2\text{Se}-\text{PbSe}$ system and growth and properties of Tl_4PbSe_3 single crystals. *Inorg. Mater.* 2011. Vol. 47, No 7. P. 700–702. DOI: <https://doi.org/10.1134/S0020168511070156>.

15. Johnsen S., Peter S. C., Nguyen S. L., Song J.-H., Jin H., Freeman A. J., Kanatzidis M. G. $\text{Tl}_2\text{Hg}_3\text{Q}_4$ (Q = S, Se, and Te): High-Density, Wide-Band-Gap Semiconductors. *Chem. Mater.* 2011. Vol. 23. P. 4375–4383.

16. Malakhovska T. O., Sabov M. Yu., Peresh E. Yu., Pavlyuk V., Marciniak B. Crystal structure of the Tl_4PbSe_3 ternary compound. *Chem. Met. Alloys*. 2009. Vol. 2. P. 15–17.

17. Lazarev V. B., Peresh E. Yu., Starosta V. Y. Fazovyie ravnovesiya v systemakh $\text{Tl}_2\text{S}(\text{Se})-\text{SiS}_2(\text{Se}_2)$. *Zhurn. neorh. khymy*. 1983. Т. 28, № 8. S. 2097–2099.

18. Лазарев В. Б., Староста В. И., Переш Е. Ю. Области гомогенности соединений Tl_4SiS_4 , Tl_2SiS_3 , $\text{Tl}_2\text{Si}_2\text{S}_5$. *Журн. неорг. химии*. 1984. Т. 29, № 6. С. 1571–1573.

19. Селезень А. О. Фазові рівноваги в системах $\text{Tl}_2\text{Se}-\text{CdSe}-\text{Si}(\text{Ge}, \text{Sn})\text{Se}_2$ та споріднених, кристалічна структура і властивості проміжних фаз : дис. ... д-ра філос. : 102. Луцьк, 2024. 176 с.

20. Selezen A. O., Moroz M. V., Piskach L. V. Phase equilibria in the quaternary $\text{Tl}_2\text{Se}-\text{CdSe}-\text{SiSe}_2$ system. *Journal of Physics and Chemistry of Solid State* (in press).

21. Eulenberger G. Ternaere Thalliumchalkogenide mit $\text{Tl}_4\text{Ge}_2\text{S}_6$ -Struktur. *Monatsh. Chem.* 1982. Vol. 113. P. 859–867.

22. Eulenberger G. Structures of Tetrathallium (I) Tetrathiosilicate (IV) and Tetrathallium (I) Tetraselenosilicate (IV). *Acta Cryst. C*. 1986. Vol. 42. P. 528–534.

23. Selezen A., Moroz M., Kogut Y., Smitiukh O., Kordan V., Piskach L. Phase Equilibria in the $\text{Tl}_2\text{Te}-\text{SiTe}_2$ and $\text{Tl}_2\text{SiTe}_3-\text{Cd}(\text{Hg})\text{Te}$ Systems. *Phys. Chem. Solid State*. 2024. Vol. 25, No 3. P. 656–663. DOI: <https://doi.org/10.15330/pcss.25.3.656-663>.

24. Kulieva N. A., Babanly M. B. Fasoviye ravnovesiya v sisteme $\text{Tl}_2\text{S}-\text{GeS}_2$ i teploty plavlenniya soyedineniy Tl_4GeS_4 i Tl_2GeS_3 . *Zhurn. neorh. khimii*. 1981. T. 17, № 3. S. 421.
25. Starosta V. I., Lasarev V. B., Peresh Ye. Yu., Mudryi V. V. Fasoviye ravnovesiya i svoystva soyedineniy systemy $\text{Tl}_2\text{S}-\text{GeS}_2$. *Zhurn. neorh. khimii*. 1984. T. 29, № 12. S. 3131–3136.
26. Eulenberger G. Die Kristallstruktur des Thallium(I) thiogermanats Tl_4GeS_4 . *Z. Krist.* 1977. Vol. 145. P. 427–436.
27. Eulenberger G. Tetrathallium(I)-di-mue-thio-tetrathiodigermanate. *Acta Cryst. B*. 1978. Vol. 34. P. 2614–2616.
28. Eulenberger G. Kristallstruktur des Thallium(I)thiogermanats $\text{Tl}_4\text{Ge}_4\text{S}_{10}$. *Acta Cryst. B*. 1976. Vol. 32. P. 3059–3063.
29. Turkyna E. Yu., Kozhyna Y. Y., Orlova H. M., Obratsov A. A., Vzaymodeistvye komponentov v troinoy sisteme $\text{Tl}-\text{Ge}-\text{Se}$ po razrezam $\text{Tl}_2\text{Se}-\text{GeSe}_2$ i $\text{TlSe}-\text{Ge}$. *Zhurn. neorh. Khimii*. 1978. Vol. 23, № 2. S. 497–501.
30. Starosta V. I. Vzaymodeistvye v systemakh $\text{Tl}_2\text{S}(\text{Se})-\text{Si}(\text{Ge}, \text{Sn})\text{S}_2(\text{Se}_2)$ i poluchenye monokrystallov obrazuiushchykh slozhnykh khalkohenydov: avtoref. dys. ... kand. khim. nauk : 02.00.01. Uzhhorod, 1984. 22 s.
31. Babanly M. B., Kulyeva N. A. Systemy $\text{Tl}_2\text{Se}-\text{GeSe}_2$ i $\text{TlSe}-\text{GeSe}(\text{GeSe}_2)$. *Zhurn. neorh. khimii*. 1983. Tom 28, № 6. S. 1557–1560.
32. Глух О. С. Фазові рівноваги та властивості проміжних сполук у системі $\text{Tl}_2\text{Se}-\text{GeSe}_2-\text{SnSe}_2$: автореф. дис. ... канд. хім. наук : 02.00.01. Ужгород, 2007. 18 с.
33. Eulenberger G. Ternaere Thallium chalkogenide mit $\text{Tl}_4\text{Ge}_2\text{S}_6$ -Struktur. *Monatsh. Chem.* 1982. Vol. 113. P. 859–867.
34. Eulenberger G. $\text{Tl}_4\text{Ge}_4\text{Se}_{10}$, ein Thallium(I)selenogermanat mit adamantanalogem Anion $(\text{Ge}_4\text{Se}_{10})^{(4-)}$. *Z. Naturforsch. B*. 1981. Vol. 36. P. 521–523.
35. Hotuk A. A. Issledovanie fazovykh ravnovesiy termodinamicheskikh svoistv system, obrazovannykh khalkohenidami talliya i olova (svyntsa) : avtoref. dys. ... kand. khim. nauk : 02.00.01. Baku, 1978. 18 s.

36. Ajavon A., Eholie R., Piffard Y., Tornoux M. Section $\text{SnS}_2\text{--Ti}_2\text{S}$ du systeme ternaire Thallium – Etain – Soufre. *Rev. Chim. Miner.* 1983. Vol. 20, No 3. P. 421–425.

37. Klepp K. O. Darstellung und Kristallstruktur von Ti_4TiS_4 , Ti_4SnS_4 und Ti_4TiSe_4 . *Z. Naturforsch. B.* 1984. Vol. 39. P. 705–712.

38. Klepp K. O. Ti_2SnS_3 – ein Thiostannat mit $(\text{SnS}_3^{(2-)})$. *Monatsh. Chem.* 1984. Vol. 115. P. 1133–1142.

39. Eulenberger G. $\text{Ti}_2\text{Sn}_2\text{S}_5$, ein Thallium(I) thiostannat(IV) mit fünffach koordiniertem Zinn. *Z. Naturforsch. B.* 1981. Vol. 36, No 6. P. 687–690.

40. Houenou P., Eholie R. Etude du systeme $\text{SnSe}_2\text{--Ti}_2\text{Se}$. *C. R. Acad. Sc. Paris.* 1976. Vol. 283, No 16. P. 731–733.

41. Mucha I, Wiglusz K, Sztuba Z, Gawel W. Solid-liquid equilibria in the quasi-binary thallium(I) selenide–tin(IV) selenide system. *Calph.-Comp. Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry.* 2009. Vol. 33. P. 545–549. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.calphad.2009.02.002>.

42. Akinochi G., Houenou P., Oyetola S., Eholie R., Jumas J. C., Olivier-Fourcade J., Maurin M. Étude structurale de Ti_4SnSe_4 . *J. Solid State Chem.* 1991. Vol. 93. P. 336–340. DOI: [https://doi.org/10.1016/0022-4596\(91\)90307-4](https://doi.org/10.1016/0022-4596(91)90307-4).

43. Jaulmes S., Houenou P. Structure cristalline du seleniure d'étain(IV) et de thallium(I) : Ti_2SnSe_3 , *Mater. Res. Bull.* 1980. Vol. 15. P. 911–915.

44. Термоелектричний матеріал: пат. 43564 Україна МПК Н 01 L 35/12 ; заявник і власник патенту ДВНЗ «УжНУ». № 43564, заявл. 04.03.09; опубл. 25.08.09, Бюл. № 16 / Малаховська Т. О., Сабов М. Ю., Переш Є. Ю., Галаговець І. В., Беца В. В.

45. Hahn H., Lorent C. Untersuchungen über ternäre Chalkogenide. Über ternäre Sulfide und Selenide des Germaniums mit Zink, Cadmium und Quecksilber. *Naturwis.* 1958. Vol. 45, No 24. P. 621–622.

46. Radautsan S. Y., Ivanova R. A. Obrazovanie tverdykh rastvorov na osnove slozhnykh soedyneniy tipa $\text{A}^{\text{II}}\text{B}^{\text{IV}}\text{C}^{\text{IV}}_3$. *Izv. AN Mold. SSR.* 1961. Tom 10. № 88. S. 64–69.

47. Chang S. Y., Kun H. K., Moon S. J., Wha T. K. Optical Properties of Cd_2GeSe_4 Single Crystal. *Japanese Journal of Applied*

Physics. 2002. Vol. 41, No 9. P. 5624–5625.
DOI: <https://doi.org/10.1143/JJAP.41.5624>.

48. Koren N. N., Matias E. Ye., Shrubova E. F., Pashkovskij O. I. O synteze troinykh soedynenyi Zn_2GeSe_4 i ZnGeSe_3 . *Yzv. AN SSSR. Neorg. Mater.* 1984. Tom 20. № 11. S. 1924–1925.

49. Квазіпотрійні халькогенідні системи : монографія / Олексеюк І. Д., Парасюк О. В., Піскач Л. В. та ін. Луцьк : Вежа, 1999. Т. 1. 168 с.

50. Galiulin A. A., Odin I. N., Novoselova A. N. Sistemy ZnSe-SnSe , ZnSe-SnSe_2 , CdSe-SnSe_2 . *Zh. neorg. khim.* 1982. V. 27, № 1. S. 266–268.

51. Dudchak I. V., Piskach L. V. Phase equilibria in the $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3\text{-SnSe}_2\text{-ZnSe}$ system. *J. of Alloys and Comp.* 2003. Vol. 351, No 1–2. P. 145–150. DOI: [https://doi.org/10.1016/s0925-8388\(02\)01024-1](https://doi.org/10.1016/s0925-8388(02)01024-1).

52. P. Quenez, A. Maurer, O. Gorochov. Préparation et propriétés de monocristaux de A.V. Issledovanie vzaimodeistviya sulfida kadmiya s sulfidami germaniya. *Zhurn. neorgan. khimii.* 1983. T. 28, No 9. S. 2362–2365.

53. Barnier S., Guittard M., Julien C. Glass Formation and Structural Studies Chalcogenide Glasses in the $\text{CdS-Ga}_2\text{S}_3\text{-GeS}_2$ System. *Mater. Sci. and Eng. B.* 1990. V. 7, No 3. P. 209–214. DOI: [https://doi.org/10.1016/0921-5107\(90\)90028-A](https://doi.org/10.1016/0921-5107(90)90028-A).

54. Serment J., Perez G., Hagenmuller P. Les systemes $\text{SiS}_2\text{-MS}$ et $\text{GeS}_2\text{-MS}$ ($\text{M}=\text{Cd}, \text{Hg}$) entre 800 et 1000° C. *Bull. soc. chim. France.* 1968. Vol. 2. P. 561–566.

55. Odin I. N., Grinko V. V. Tenzimetricheskoe opredelenie granits oblasti gomogenosti soedineniya Cd_4GeS_6 . *Zhurn. neorgan. khimii.* 1991. T. 36, № 5. S. 1332–1338.

56. Movsum Zade A. A., Alieva Sh. B., Allazov M. R., Zargova M. I. Fazovaya diagramma sistemy Cd-Ge-S . *Zhurn. neorgan. khimii.* 1987. T. 32, № 4. S. 1025–1029.

57. Susa K., Steinfink H. GeCd_4S_6 , a new defect tetrahedral structure type. *Inorg. Chem.* 1971. V. 10, No 8. P. 1754–1756. DOI: <https://doi.org/10.1021/ic50102a044>.

58. Zargarova M. I., Alieva Sh. B., Allazov M. R. i dr. Proektsiya poverkhnosti likvidusa sistemi Cd–Sn–S, *Zh. neorgan. Khimii*. 1985. T. 30, № 5. S. 1279–1284.
59. Piskach L. V., Parasyuk O. V., Olekseyuk I. D. The phase equilibria in the quasi-ternary Cu_2S – CdS – SnS_2 system. *J. of Alloys and Comp.* 1998. Vol. 279, No 2. P. 142–152. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0925-8388\(98\)00656-2](https://doi.org/10.1016/S0925-8388(98)00656-2).
60. Odin I. N., Ivanov V. A. Fasoviye ravnovesiya v systeme Cd–Si–Se i svoystva Cd_4SiSe_6 . *Zhurn. neorgan. khimii*. 1981. T. 36. № 11. S. 2937–2943.
61. Odin I. N., Ivanov V. A., Novoselova A. V. Systemy CdS – SiS_2 CdSe – SiSe_2 . *Zh. Neorg. Khim.* 1985. T. 30, № 1. S. 207–211.
62. Parasyuk O. V., Olekseyuk I. D., Gulay L. D., Piskach L. V. Phase diagrams of the Ag_2Se – $\text{Zn}(\text{Cd})\text{Se}$ – SiSe_2 systems and crystal structure of the Cd_4SiSe_6 compound. *J. of Alloys and Comp.* 2003. Vol. 354, No 1–2. P. 138–142. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0925-8388\(02\)01358-0](https://doi.org/10.1016/S0925-8388(02)01358-0).
63. Quenez P., Khododad P. Etude du systeme GeSe_2 – CdSe . Identification compose Cd_4GeSe_6 . *C. r. Acad. Sci. C.* 1969. V. 268, No 26. P. 2294–2297.
64. Galiulin E. A., Odin I. N., Astafev S. A. i dr. Fiziko-khimicheskoe issledovanie sistem CdSe – GeSe_2 , CdSe – Ge . *Zhurn. neorgan. khimii*. 1983. T. 28, № 5. S. 1281–1283.
65. Motria S. F., Tkachenko V. Y., Cheresnia V. M. i dr. Fyzyko-khymycheskye fotoelektrycheskye svoystva krystallov heksatyo- i heksaselenohermanatov kadmyia i tverdyykh rastvorov na ikh osnove. *Yzv. AN SSSR. Neorh. materyaly*. 1986. T. 22, № 10. S. 1705–1708.
66. Martínez J. A., Delgado J. M., Quintero M. X-ray powder diffraction data and structural study of Cd_4GeSe_6 . *Powder Diffraction*. 1998. Vol. 13, No 4. P. 202–209. DOI: <https://doi.org/10.1017/S0885715600010113>.
67. Parasyuk O. V., Piskach L. V., Olekseyuk I. D. Sistema Cu_2Se – CdSe – SnSe_2 . *Zhurn. neorgan. khimii*. 1999. T. 44, № 8. S. 1363–1367.

68. Gulay L. D., Olekseyuk I. D., Parasyuk O. V. Crystal structure of the Hg_4SiS_6 and Hg_4SiSe_6 compounds. *J. Alloys Compd.* 2002. Vol. 347. P. 115–120.

69. Parasyuk O. V., Gulay L. D., Romanyuk Ya. E., Olekseyuk I. D. The Ag_2Se – HgSe – SiSe_2 system in the 0–60 mol. % SiSe_2 region. *J. Alloys Compd.* 2003. V. 348. P. 157–166.

70. Motrya S. F. Troynnye sistemy rtut–hermaniy (olovo)–sera (selen). *Sborn. nauchn. trudov. Polucheniye i svoystva slozhnykh poluprovodnikov*. Kiev : UMK VO, 1991. 148 s.

71. Olekseyuk I. D., Mazurets I. I., Parasyuk O. V. Phase equilibria in the HgS – Ga_2S_3 – GeS_2 system. *J. Alloys Compd.* 2006. Vol. 417. P. 131–137.

72. Motria S. F., Voroshilov Yu. V., Potoriy M. V., Semrad E. E. Phase equilibria in the $\text{Ge}(\text{Sn})\text{Se}_2$ – HgSe systems. *Ukr. khim. zhurn.* 1986. No 52. P. 807–809.

73. Dong Y., Kim S., Yun H. Reinvestigation of Hg_2GeSe_4 based on single-crystal data. *Acta Cryst.* 2005. Vol. 61. P. 9–11.

74. Voroshylov Yu. V., Motrya C. F., Semrad E. E. Fasoviye ravnovesiya v systemakh rtut–olovo–sera (selen). *Zhurn. neorh. khimii*. 1993. T. 38. S. 1061–1064.

75. Gulay L. D., Parasyuk O. V. Crystal structure of the $\text{Ag}_{2.66}\text{Hg}_2\text{Sn}_{1.34}\text{Se}_6$ and Hg_2SnSe_4 compounds. *J. Alloys Compd.* 2002. Vol. 337. P. 94–98.

76. Motrya S. F., Kovach S. K., Stasyuk Yu. M. Synthesis and Photoelectrochemical Properties of $\text{Cd}_{4-x}\text{Hg}_x\text{GeS}_6$ Solid Solutions. *Inorganic Materials*. 2004. Vol. 40, No 4. P. 340–343. DOI: <https://doi.org/10.1023/B:INMA.0000023951.25860.e5>.

77. Shelymova L. E., Tomashyk V. N., Hrytsyv V. Y. Dyahrammy sostoianiya v poluprovodnykovom materiyalovedenyy. *Sistemy na osnove khalkohenydov Si, Ge, Sn, Pb*. Moskva : Nauka, 1991. 368 s.

78. Iglesias J. E., Steinfink H. Ternary Chalcogenide compounds AB_2X_4 : The crystal structures of SiPb_2S_4 and SiPb_2Se_4 . *J. Solid State Chem.* 1973. Vol. 6, No 1. P. 93–98.

79. Elli M., Mugnoli A. Sui solfogeramanati di plombo: sistema PbS – GeS_2 . *Atti Accad. nac. Lincei. Rend. Cl. sci. fis., mat. e nature*. 1962. Vol. 33, No 5. P. 315–319.

80. Ribes M., Olivier-Fourcade J., Philippot E., Maurin M. Structure cristalline d'un thiogermanate de plomb á chaines infinies $(\text{PbGeS}_3)_n$. *Acta Cryst. B*. 1974. Vol. 30, No 6. P. 1391–1395.

81. Bletskan D. I., Voroshilov Yu. V., Durdinets L. M., Migalco P. P., Stefanovich V. A., Kabacij V. N. Crystal structure and specific features of formation of vibrational spectra of Pb_2GeS_4 . *Crystallog. Reports*. 2003. Vol. 48, No 4. P. 573–575.

82. Feltz A., Ludwig W., Senf L., Simon C. Glass formation and properties of chalcogenide systems XII. The phase diagram of the system PbSe-GeSe_2 and on the compound Pb_2GeSe_4 . *Kristall und Technik*. 1980. Vol. 15, No 8. P. 895–901.

83. Jumas J.-C., Ribes M., Philippot E., Maurin M. Etude du systeme ternaire Pb-Sn-S . *C. R. Acad. Sci. Ser. C*. 1972. Vol. 275. P. 269–272.

84. Acharyya P., Pal K., Zhang B., Barbier T., Prestipino C., Boullay P., Raveau B., Lemoine P., Malaman B., Shen X., Vaillant M., Renaud A., Uberuaga B. P., Candolfi C., Zhou X., Guilmeau E. Structure Low Dimensionality and Lone-Pair Stereochemical Activity: the Key to Low Thermal Conductivity in the Pb-Sn-S System. *J. Am. Chem. Soc.* 2024. Vol. 146, No 19. P. 13477–13487. DOI: <https://doi.org/10.1021/jacs.4c02893>.

85. Latypow S. M., Savelyev V. P., Averyanov I. C., Uldanov A. C. Issledovaniye sistemy PbSe-SnSe_2 . *Izv. AN SSSR. Neorhan. materialy*. 1971. T. 7, № 11. S. 2092–2094.

86. Shtanov V. I., Zlomanov V. P., Novoselova A. V. Fiziko-chimicheskoye issledovaniye sistemy PbSe-SnSe_2 . *Izv. AN SSSR. Neorhan. materialy*. 1975. T. 11, № 2. S. 358–360.

87. Dal Corso S., Liautard B., Tedenac J. C. The Pb-Sn-Se System: Phase Equilibria and Reactions in the PbSe-SnSe-Se Subternary. *J. Phase Equilibria*. 1995. V. 16, No 4. P. 308–314.

РОЗДІЛ 3. ВЗАЄМОДІЯ У КВАЗІПОТРІЙНИХ СИСТЕМАХ

3.1. Тетрарні халькогенідні сполуки систем $A^I-B^{II}-D^{IV}-X$

Перші дослідження тетрарних сполук, що утворюються у системах $Tl-B^{II}-D^{IV}-X$ розпочаті відносно недавно (у 80 роках ХХ ст.). Виходячи з даного факту і їх кількість, а на основі них і опублікованих з цієї теми робіт є обмеженою. Зокрема, при проведенні сплавляння стехіометричних кількостей сульфідів талію, свинцю та германію було отримано тетрарну халькогенідну сполуку Tl_2PbGeS_4 , яка кристалізується в нецентросиметричній моноклінній структурі (ПГ $P2_1/a$) [1]. В роботі [2] наведені результати вивчення кристалічної структури тетрарних телуридних сполук $Tl_2B^{II}D^{IV}Te_4$ (B^{II} – Cd, Hg, Mn; D^{IV} – Ge, Sn), а також термоелектричні властивості. Ці халькогеніди є ізоструктурними та кристалізуються в тетрагональній сингонії ПГ $I-42m$, якій властиво відсутність центру симетрії. Перелік основних кристалографічних параметрів для згадуваних вище тетрарних сполук наведено в табл. 3.1.

Таблиця 3.1
Кристалічні та фізичні параметри тетрарних сполук $Tl_2B^{II}D^{IV}X_4$

Сполука	ПГ	Періоди ґратки, нм			Літ-ра
		<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	
Tl ₂ PbGeS ₄	P2 ₁ /a	0,89079	0,90951	1,04772	[1]
		β=94,116°			
Tl ₂ MnGeTe ₄	I-42m	0.8399	—	0.6963	[2]
Tl ₂ MnSnTe ₄		0.84503	—	0.71078	
Tl ₂ CdGeTe ₄		0.83825	—	0.70775	
Tl ₂ CdSnTe ₄		0.84250	—	0.72171	
Tl ₂ HgGeTe ₄		0.83571	—	0.70684	
Tl ₂ HgSnTe ₄		0.8397	—	0.7157	

Тетрарні сполуки цього типу мають зміщений центр симетрії, що прямо впливає на присутність у них особливих властивостей з кристалохімічної точки зору.

Отримання нових матеріалів з наперед заданими властивостями, що відповідають вимогам сучасної техніки, залишається актуальним завданням напівпровідникового матеріалознавства. Певний науковий і практичний інтерес представляють складні халькогеніди, що утворюються в квазіпотрійних системах на основі металів II, а також IV груп періодичної системи, а саме $Tl_2X-B^{II}X-D^{IV}X_2$ (B^{II} – Zn, Cd, Hg, Pb; D^{IV} – Si, Ge, Sn; X – S, Se, Te).

У аналогічних системах з Купрумом, Аргентумом, лужними металами встановлено існування тетрарних сполук, що утворюються при різному мольному співвідношенні елементів. Наприклад, сполуки, що мають склад 2:1:1:4, якому відповідають приведені далі тетрарні сполуки: $Cu_2MgSnS(Se)_4$ [3], $Cu_2CdGeSe_4$ [4], Ag_2FeSnS_4 [5], $Li_2ZnSi(Ge, Sn)S_4$ [6; 7], $Li_2CdGe(Sn)Se_4$ [8], Na_2ZnSnS_4 [9], Na_2MgSnS_4 [10], K_2CdSnS_4 [11]. Ці халькогеніди кристалізуються у моноклінній (ПГ $P2_1/a$ чи $C2/c$), ромбічній (ПГ $Pmn2_1$), ромбоєдричній ($R3m$) та в тетрагональній сингоніях (ПГ $I-4$ чи $I-42m$).

Дані халькогеніди є напівпровідниками зі структурою алмазу і завдяки високій термічній стабільності та іншим оптичним властивостям, можуть використовуватись в області нелінійно-оптичних застосувань, в якості активних середовищ фотоелементів в оптичних пристроях як наприклад – сонячних панелях та ін. Оскільки елементи на основі таких сполук здатні перетворити енергію сонячного світла на електроенергію за рахунок p - n переходів електронів між шарами таких середовищ.

Також утворюються тетрарні сполуки з лужними металами мольного складу 2:1:2:6, що володіють нелінійно-оптичними властивостями, яким відповідають тетрарні сполуки: $Na_2CdGe_2Se_6$ (ПГ $I4/mcm$) [12], $Na_2HgSn_2Se_6$, $K_2MnGe_2Se_6$ (ПГ $P2_12_12_1$) [13]) та інші.

Сполуки співвідношення елементів 2:1:3:8 відомі також і з лужними металами, Купрумом (Аргентумом). Вони кристалізуються в ромбічній (ПГ $P2_12_12_1$, як наприклад

$\text{Cs}_2\text{ZnGe}_3\text{Te}_8$, $\text{Cs}_2\text{CdGe}_3\text{S}_8$ та $\text{Cs}_2\text{CdGe}_3\text{Se}_8$ [14]), моноклінній (ПГ $P2_1/a$, яким відповідають сполуки $\alpha\text{-K}_2\text{ZnSn}_3\text{S}_8$ та $\text{Cs}_2\text{ZnGe}_3\text{S}_8$ [15; 16]), тетрагональний (ПГ $I4_1/a$), до якої належать $\text{Cu}_2\text{FeSn}_3\text{S}_8$, $\text{Cu}_2\text{CdSn}_3\text{S}_8$ [17]) або кубічній структурі алмазу (ПГ $Fd\text{-}3m$): $\text{Ag}_2\text{FeSn}_3\text{S}_8$ [18; 19].

Вищезазначені тетрарні сполуки проявляють анізотропні властивості, мають високу термічну стабільність, володіють оптичними властивостями та можуть використовуватись як складові частини для виготовлення світлодіодів, лазерних та оптичних установок, порогових пермикачів, накопичувачів пам'яті та в інших областях нелінійно-оптичних застосувань. Встановлення взаємозв'язку у логічній послідовності, що поєднується від складів сполук до характерних для них властивостей, дозволяє здійснювати цілеспрямований пошук нових матеріалів для відповідних затребуваних галузей.

Виходячи з того, що іони одновалентного Талію (Tl^{+1}) є подібні до лужних металів та до іонів Аргентуму (Ag^{+1}) чи Купруму (Cu^{+1}), нами було зроблено припущення про можливість утворення у відповідних квазіпотрійних системах твердих розчинів на основі тернарних халькогенідів, нових тетрарних сполук з аналогічними чи подібними складами (як наприклад 2:1:1:4, 2:1:2:6, 2:1:3:8 та інших) у досліджуваних квазіпотрійних системах $\text{Tl}_2\text{X}-\text{B}^{\text{II}}\text{X}-\text{D}^{\text{IV}}\text{X}_2$ (B^{II} – Zn, Cd, Hg, Pb; D^{IV} – Si, Ge, Sn; X – S, Se, Te). Вивчення хімічної взаємодії у цих системах дозволяє встановити умови утворення та існування нових тетрарних фаз і твердих розчинів на їх основі, визначити закономірності кристалічної будови речовин, що послугує важливою інформацією для здійснення прогнозування фізико-хімічної взаємодії в інших системах такого типу та пошуку нових сполук в якості перспективних матеріалів для нелінійної оптики та оптичної електроніки.

Також виявлено сполуки складу $\text{A}^{\text{I}}\text{Hg}_3\text{D}^{\text{IV}}_2\text{S}_8$, де A^{I} – K, Rb; D^{IV} – Ge, Sn [20], які є широкозонними напівпровідниками з полярним нецентросиметричним кристалографічним мотивом (ПГ $\text{Aba}2$ та $\text{C}2$) і сильними властивостями нелінійної генерації другої гармоніки та ін.

3.2. Системи $\text{Tl}_2\text{Se}-\text{ZnSe}-\text{D}^{\text{IV}}\text{Se}_2$ ($\text{D}^{\text{IV}} - \text{Ge, Sn}$)

3.2.1. Система $\text{Tl}_2\text{Se}-\text{ZnSe}-\text{GeSe}_2$

Діаграма стану квазібінарного перерізу $\text{Tl}_2\text{Se}-\text{ZnSe}$ [21] представлена в підрозділі 2.1. В цій системі проходить перитектичний процес, що відповідає схемі $L_p + \beta \rightleftharpoons \alpha$, де α та β – тверді розчини на основі подвійних сполук Tl_2Se та ZnSe , розчинність на основі яких становить до 8 мол. % та до 3 мол. % відповідно. Дослідження фазових рівноваг підтверджують утворення у квазіподвійній системі $\text{Tl}_2\text{Se}-\text{GeSe}_2$ потрійних сполук Tl_4GeSe_4 , Tl_2GeSe_3 та $\text{Tl}_2\text{Ge}_2\text{Se}_5$, а в системі $\text{ZnSe}-\text{GeSe}_2$ утворення сполук не виявлено, що узгоджується з даними [22] та [23] (діаграми наведені в підрозділах 2.2 та 2.3).

Дані РФА системи $\text{Tl}_4\text{GeSe}_4-\text{ZnSe}$ наведено на рис. 3.1.

Побудовано діаграму стану вертикального перерізу системи $\text{Tl}_4\text{GeSe}_4-\text{ZnSe}$, для якої є характерний евтектичний тип взаємодії. Діаграма стану вищенаведеної системи зображена на рис. 3.2.

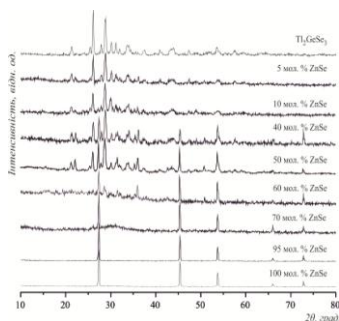


Рис. 3.1. Дифрактограми зразків системи $\text{Tl}_4\text{GeSe}_4-\text{ZnSe}$ при 570 К [24]

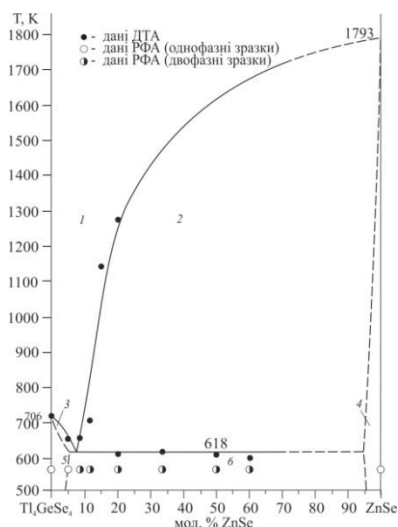


Рис. 3.2. Діаграма стану системи $\text{Tl}_4\text{GeSe}_4-\text{ZnSe}$ [24]:
1 – L, 2 – $L + \beta$, 3 – $L + \delta$, 4 – β
5 – δ , 6 – $\delta + \beta$

Криві ліквідусу, що відповідають первинній кристалізації ε - та β -твердих розчинів на основі сполук Tl_2GeSe_3 та $ZnSe$ перетинаються в евтектичній точці, координати якої становлять 7 мол. % $ZnSe$ та температура 681 К. При дослідженні фазових рівноваг системи не було виявлено утворення проміжних тетрарних фаз. Проте на основі подвійної сполуки $ZnSe$ існує розчинність, яка простягається до 5 мол. % відповідних компонентів при температурі 570 К [24; 25].

Досліджено фазові рівноваги для системи Tl_2GeSe_3 – $ZnSe$ при 570 К (рис. 3.3) [24]. Побудовано діаграму стану вертикального перерізу квазіподвійної системи Tl_2GeSe_3 – $ZnSe$ (рис. 3.4), для якої характерний також евтектичний тип взаємодії. Криві ліквідусу, що відповідають первинній кристалізації ε - та β -твердих розчинів на основі Tl_2GeSe_3 та $ZnSe$ перетинаються в евтектичній точці, координати якої становлять 7 мол. % $ZnSe$, 681 К. При дослідженні фазових рівноваг системи не було виявлено утворення і ній проміжних тетрарних фаз. Розчинність на основі Tl_2GeSe_3 та $ZnSe$ становить до 5 мол. % [25].

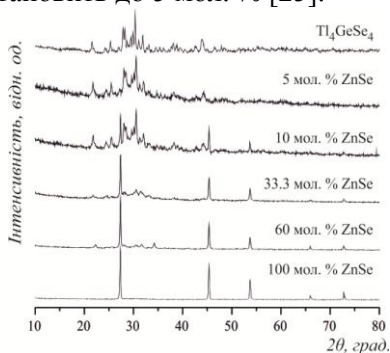


Рис. 3.3. Дифрактограми системи Tl_2GeSe_3 – $ZnSe$ при 570 К [24]

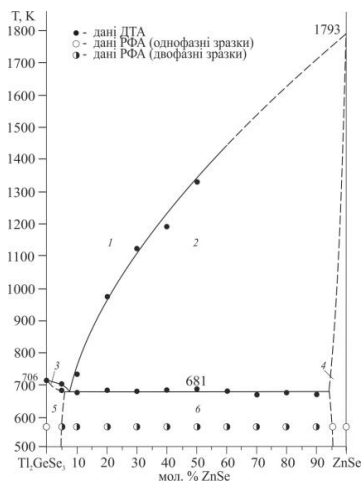


Рис. 3.4. Діаграма стану системи Tl_2GeSe_3 – $ZnSe$ [24]:
1 – L, 2 – L+ β , 3 – L+ ε , 4 – β ,
5 – ε , 6 – ε + β

Ізотермічний переріз системи $\text{Tl}_2\text{Se}-\text{ZnSe}-\text{GeSe}_2$ при температурі 570 К зображено на рис. 3.5. У даній квазіпотрійній системі встановлено утворення нової тетрарної сполуки, що відповідає елементному складу $\text{Tl}_2\text{ZnGe}_3\text{Se}_8$. Ця сполука утворюється при співвідношенні вихідних компонентів системи, що дорівнює 1:1:3. Ізотермічний переріз системи $\text{Tl}_2\text{Se}-\text{ZnSe}-\text{GeSe}_2$ при температурі 570 К характеризується існуванням семи однофазних полів. Вони відповідають α , β , γ , δ , ε , η , θ -твердим розчинам на основі сполук системи Tl_2Se , ZnSe , GeSe_2 , Tl_4GeSe_4 , Tl_2GeSe_3 , $\text{Tl}_2\text{Ge}_2\text{Se}_5$ та $\text{Tl}_2\text{ZnGe}_3\text{Se}_8$. Однофазні поля розділені дванадцятьма двофазними (α - Tl_2Se - β - ZnSe , α - Tl_2Se - δ - Tl_4GeSe_4 , δ - Tl_4GeSe_4 - ε - Tl_2GeSe_3 , ε - Tl_2GeSe_3 - η - $\text{Tl}_2\text{Ge}_2\text{Se}_5$, η - $\text{Tl}_2\text{Ge}_2\text{Se}_5$ - γ - GeSe_2 , γ - GeSe_2 - β - ZnSe , δ - Tl_4GeSe_4 - β - ZnSe , ε - Tl_2GeSe_3 - β - ZnSe , ε - Tl_2GeSe_3 - θ - $\text{Tl}_2\text{CdGe}_3\text{Se}_8$, θ - $\text{Tl}_2\text{CdGe}_3\text{Se}_8$ - β - ZnSe , η - $\text{Tl}_2\text{Ge}_2\text{Se}_5$ - θ - $\text{Tl}_2\text{CdGe}_3\text{Se}_8$, γ - GeSe_2 - θ - $\text{Tl}_2\text{CdGe}_3\text{Se}_8$) [24].

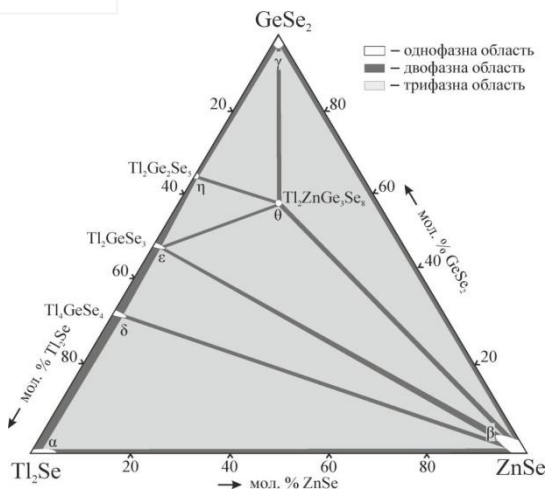


Рис. 3.5. Ізотермічний переріз системи $\text{Tl}_2\text{Se}-\text{ZnSe}-\text{GeSe}_2$ при 570 К [24]

Двофазні поля межують з шістьма трифазними (α - Tl_2Se - β - ZnSe - δ - Tl_4GeSe_4 , δ - Tl_4GeSe_4 - β - ZnSe - ε - Tl_2GeSe_3 , ε - Tl_2GeSe_3 - β - ZnSe - θ - $\text{Tl}_2\text{CdGe}_3\text{Se}_8$, ε - Tl_2GeSe_3 - θ - $\text{Tl}_2\text{CdGe}_3\text{Se}_8$ - η - $\text{Tl}_2\text{Ge}_2\text{Se}_5$, η -

$\text{Tl}_2\text{Ge}_2\text{Se}_5$ – θ – $\text{Tl}_2\text{CdGe}_3\text{Se}_8$ – γ – GeSe_2 , γ – GeSe_2 – θ – $\text{Tl}_2\text{CdGe}_3\text{Se}_8$ – β – ZnSe) полями. Розчинність α -твердих розчинів на основі подвійної сполуки Tl_2Se становить до 8 мол. %, на основі ZnSe – до 5 мол. %. На основі інших сполук – властива незначна розчинність [24].

3.2.2. Система Tl_2Se – ZnSe – SnSe_2

У квазіпотрійній системі Tl_2Se – ZnSe – SnSe_2 досліджено рівноваги при 570 K та побудовано діаграму стану політермічного перерізу квазіподвійної системи Tl_4SnSe_4 – ZnSe (рис. 3.6, 3.7), для якої характерний евтектичний тип взаємодії ($L_e \leftrightarrow \beta\text{-ZnSe} + \delta\text{-Tl}_4\text{SnSe}_4$). Дві криві ліквідусу, що відповідають первинній кристалізації δ - та β -твердих розчинів на основі квазіпотрійних сполук Tl_4SnSe_4 та ZnSe , які перетинаються в евтектичній точці з координатами: 11 мол. % ZnSe при 676 K [24]. На основі компонентів квазіподвійної системи Tl_4SnSe_4 – ZnSe тверді розчини становлять до 5 мол. % 570 K.

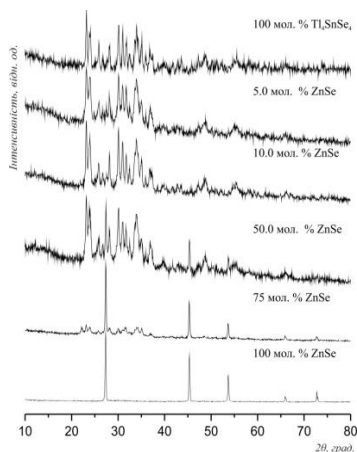


Рис. 3.6. Дифрактограми зразків системи Tl_4SnSe_4 – ZnSe при 570 K [24]

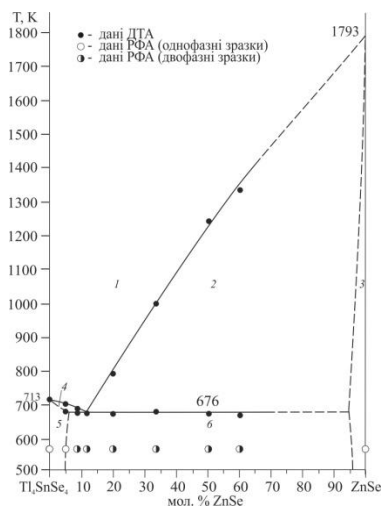


Рис. 3.7. Діаграма стану системи Tl_4SnSe_4 – ZnSe [24]:
1 – L , 2 – $L + \beta$, 3 – β ,
4 – $L + \delta$, 5 – δ , 6 – $\delta + \beta$

Згідно даних РФА в квазіподвійній селеновмісній системі $\text{Ti}_2\text{SnSe}_3\text{--ZnSe}$ при температурі 570 К утворюється тетрарна сполука з формульним складом $\text{Ti}_2\text{ZnSnSe}_4$. Дифрактограми перерізу наведено на рис. 3.8. Результати ДТА вказують на інконгруентний спосіб її утворення за перитектичною реакцією: $L_p + \beta\text{-ZnSe} \leftrightarrow \sigma\text{-Ti}_2\text{ZnSnSe}_4$ з координатами перитектичної точки, що відповідають концентрації 18 мол. % ZnSe та температурі 674 К. Дві криві ліквідусу первинної кристалізації ε -твердого розчину на основі тернарної Ti_2SnSe_3 та σ -твердого розчину на основі тетрарної $\text{Ti}_2\text{ZnSnSe}_4$ сполук перетинаються в евтектичній точці з координатами 15 мол. % ZnSe при температурі 602 К, при цьому проходить нонваріантний процес, що супроводжується наступним рівнянням $L_e \leftrightarrow \beta\text{-ZnSe} + \sigma\text{-Ti}_2\text{ZnSnSe}_4$.

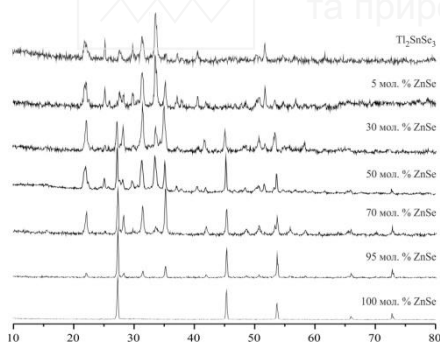


Рис. 3.8. Дифрактограми зразків системи $\text{Ti}_2\text{SnSe}_3\text{--ZnSe}$ при 570 К [25]

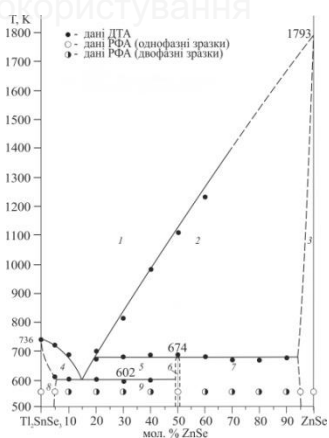


Рис. 3.9. Діаграма стану системи $\text{Ti}_2\text{SnSe}_3\text{--ZnSe}$ [25]:

- 1 – L , 2 – $L + \beta$,
 3 – β , 4 – $L + \varepsilon$, 5 – $L + \sigma$,
 6 – σ , 7 – $\sigma + \beta$,
 8 – ε , 9 – $\varepsilon + \sigma$

У квазіподвійній системі $\text{Ti}_2\text{SnSe}_3\text{--ZnSe}$ аналогічно до попередньої системи протяжність ε - та β -твердих розчинів на

основі тернарної Tl_2SnSe_3 та подвійної ZnSe сполук при температурі 570 К, становить близько 5 мол. % [25].

Ізотермічний переріз системи $\text{Tl}_2\text{Se-ZnSe-SnSe}_2$ при 570 К зображено на рис. 3.10. Нова тетрарна сполука $\text{Tl}_2\text{ZnSnSe}_4$, яка утворюється на перерізі $\text{Tl}_2\text{SnSe}_3\text{-ZnSe}$, у трикутнику Гібса знаходиться при співвідношенні вихідних бінарних компонентів 1:1:1. Ізотермічний переріз при 570 К характеризується існуванням шести однофазних полів. Вони відповідають α , β , γ , δ , ε та σ -твердим розчинам на основі Tl_2Se , ZnSe , SnSe_2 , Tl_4SnSe_4 , Tl_2SnSe_3 відповідно та сполуки $\text{Tl}_2\text{ZnSnSe}_4$. Однофазні поля в свою чергу є розділені десятьма двофазними ($\alpha\text{-Tl}_2\text{Se-}\beta\text{-ZnSe}$, $\alpha\text{-Tl}_2\text{Se-}\delta\text{-Tl}_4\text{SnSe}_4$, $\delta\text{-Tl}_4\text{SnSe}_4\text{-}\varepsilon\text{-Tl}_2\text{SnSe}_3$, $\varepsilon\text{-Tl}_2\text{SnSe}_3\text{-}\gamma\text{-SnSe}_2$, $\gamma\text{-SnSe}_2\text{-}\beta\text{-ZnSe}$, $\gamma\text{-SnSe}_2\text{-}\sigma\text{-Tl}_2\text{ZnSnSe}_4$, $\varepsilon\text{-Tl}_2\text{SnSe}_3\text{-}\sigma\text{-Tl}_2\text{ZnSnSe}_4$, $\delta\text{-Tl}_4\text{SnSe}_4\text{-}\sigma\text{-Tl}_2\text{ZnSnSe}_4$, $\sigma\text{-Tl}_2\text{ZnSnSe}_4\text{-}\beta\text{-ZnSe}$ та $\delta\text{-Tl}_4\text{SnSe}_4\text{-}\beta\text{-ZnSe}$). Двофазні поля є обмежені п'ятьма трифазними ($\alpha\text{-Tl}_2\text{Se-}\beta\text{-ZnSe-}\delta\text{-Tl}_4\text{SnSe}_4$, $\delta\text{-Tl}_4\text{SnSe}_4\text{-}\beta\text{-ZnSe-}\sigma\text{-Tl}_2\text{ZnSnSe}_4$, $\delta\text{-Tl}_4\text{SnSe}_4\text{-}\sigma\text{-Tl}_2\text{ZnSnSe}_4\text{-}\varepsilon\text{-Tl}_2\text{SnSe}_3$, $\varepsilon\text{-Tl}_2\text{SnSe}_3\text{-}\sigma\text{-Tl}_2\text{ZnSnSe}_4\text{-}\gamma\text{-SnSe}_2$ та $\sigma\text{-Tl}_2\text{ZnSnSe}_4\text{-}\gamma\text{-SnSe}_2\text{-}\beta\text{-ZnSe}$) полями. Розчинність α -твердих розчинів на основі Tl_2Se становить до 8 мол. %, а на основі інших сполук – досягає до 5 мол. % [24].

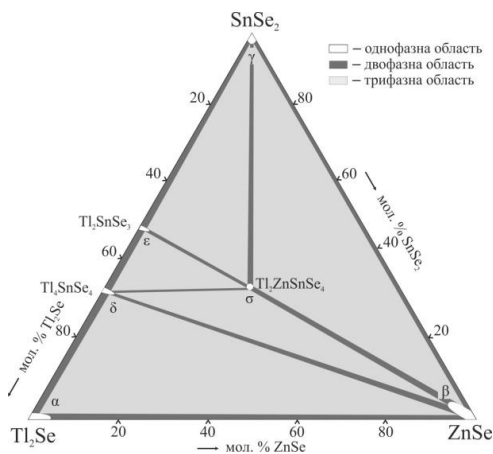


Рис. 3.10. Ізотермічний переріз системи $\text{Tl}_2\text{Se-ZnSe-SnSe}_2$ при 570 К [24]

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

3.3.1. Система $Tl_2S-CdS-GeS_2$

Ізотермічний переріз системи $Tl_2S-CdS-GeS_2$ при температурі 570 К зображено на рис. 3.11. Підтверджено утворення при цій температурі бінарних Tl_2S , CdS , GeS_2 та потрійних Tl_2GeS_3 , Tl_4GeS_4 , $Tl_2Ge_2S_5$, Cd_4GeS_6 сполук, що кристалізуються у наступних просторових групах: $R\bar{3}$ [26] (Tl_2S), $P6_3mc$ [27] (CdS), Pc [27] (GeS_2), Cc [28] (Tl_4GeS_4), $P-1$ [29] (Tl_2GeS_3), $C2/c$ [30] ($Tl_2Ge_2S_5$) та Cc [31] (Cd_4GeS_6). Встановлено утворення нових тетраарних сполук: $Tl_2CdGe_2S_6$, яка утворюється на перерізі $Tl_2Ge_2S_5-CdS$, та $Tl_2CdGe_3S_8$ – на перерізі $Tl_2CdGe_2S_6-GeS_2$.

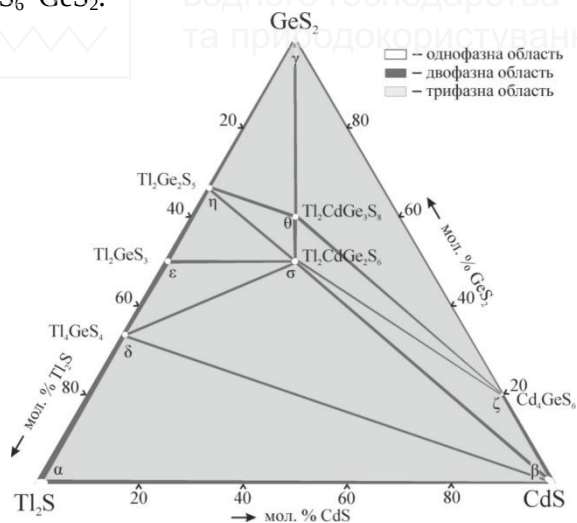


Рис. 3.11. Ізотермічний переріз системи $Tl_2S-CdS-GeS_2$ при 570 К [32]

Ізотермічний переріз сульфуровмісної квазіпотрійної системи $Tl_2S-CdS-GeS_2$ характеризується наявністю дев'яти однофазних полів, що відповідають α , β , γ , δ , ε , η , ζ , σ , θ -твердим розчинам на основі Tl_2S , CdS , GeS_2 , Tl_4GeS_4 , Tl_2GeS_3 , $Tl_2Ge_2S_5$, Cd_4GeS_6 , $Tl_2CdGe_2S_6$ та $Tl_2CdGe_3S_8$, що розділені сімнадцятьма

двофазними рівновагами (α - Tl_2S - β - CdS , α - Tl_2S - δ - Tl_4GeS_4 , δ - Tl_4GeS_4 - ε - Tl_2GeS_3 , ε - Tl_2GeS_3 - η - $\text{Tl}_2\text{Ge}_2\text{S}_5$, η - $\text{Tl}_2\text{Ge}_2\text{S}_5$ - γ - GeS_2 , γ - GeS_2 - ζ - Cd_4GeS_6 , ζ - Cd_4GeS_6 - β - CdS , δ - Tl_4GeS_4 - β - CdS , δ - Tl_4GeS_4 - σ - $\text{Tl}_2\text{CdGeS}_4$, ε - Tl_2GeS_3 - σ - $\text{Tl}_2\text{CdGeS}_4$, σ - $\text{Tl}_2\text{CdGeS}_4$ - β - CdS , η - $\text{Tl}_2\text{Ge}_2\text{S}_5$ - σ - $\text{Tl}_2\text{CdGeS}_4$, η - $\text{Tl}_2\text{Ge}_2\text{S}_5$ - θ - $\text{Tl}_2\text{CdGe}_3\text{S}_8$, θ - $\text{Tl}_2\text{CdGe}_3\text{S}_8$ - σ - $\text{Tl}_2\text{CdGeS}_4$, θ - $\text{Tl}_2\text{CdGe}_3\text{S}_8$ - ζ - Cd_4GeS_6 , σ - $\text{Tl}_2\text{CdGeS}_4$ - ζ - Cd_4GeS_6 , γ - GeS_2 - θ - $\text{Tl}_2\text{CdGe}_3\text{S}_8$). Двофазні області у свою чергу є обмежені дев'ятьма трифазними полями (α - Tl_2S - β - CdS - δ - Tl_4GeS_4 , δ - Tl_4GeS_4 - β - CdS - σ - $\text{Tl}_2\text{CdGeS}_4$, δ - Tl_4GeS_4 - σ - $\text{Tl}_2\text{CdGeS}_4$ - ε - Tl_2GeS_3 , ε - Tl_2GeS_3 - σ - $\text{Tl}_2\text{CdGeS}_4$ - η - $\text{Tl}_2\text{Ge}_2\text{S}_5$, η - $\text{Tl}_2\text{Ge}_2\text{S}_5$ - θ - $\text{Tl}_2\text{CdGe}_3\text{S}_8$ - σ - $\text{Tl}_2\text{CdGeS}_4$, η - $\text{Tl}_2\text{Ge}_2\text{S}_5$ - θ - $\text{Tl}_2\text{CdGe}_3\text{S}_8$ - γ - GeS_2 , γ - GeS_2 - θ - $\text{Tl}_2\text{CdGe}_3\text{S}_8$ - ζ - Cd_4GeS_6 , σ - $\text{Tl}_2\text{CdGeS}_4$ - θ - $\text{Tl}_2\text{CdGe}_3\text{S}_8$ - ζ - Cd_4GeS_6 та σ - $\text{Tl}_2\text{CdGeS}_4$ - β - CdS - ζ - Cd_4GeS_6). Розчинність на основі CdS є до 5 мол. %, а на основі інших сполук – менше 3 мол. % [32].

Полікристалічний зразок, що відповідає складу $\text{Tl}_2\text{CdGe}_2\text{S}_6$ дослідили методом енергодисперсійної рентгенівської спектроскопії (рис. 3.12).

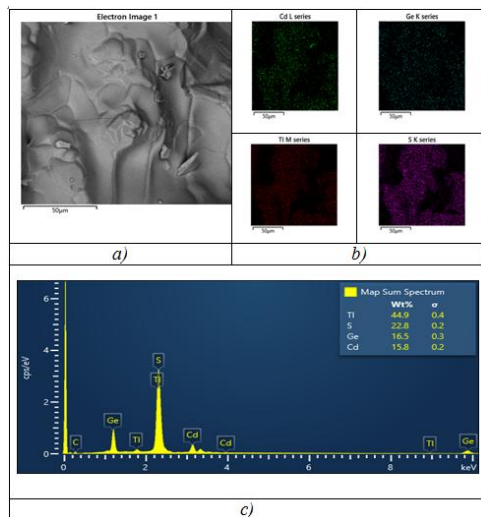


Рис. 3.12. Результати СЕМ/ЕДС у сполуці $\text{Tl}_2\text{CdGe}_2\text{S}_6$ (ваг. %): мікрофото поверхні (а), мапування (б), елементний склад (с) [24]

Збільшене фото поверхні показано на рис. 3.12, *a*. Результати якісного аналізу (СЕМ) показані на рис. 3.12, *b* (поелементне і загальне мапування). Результати кількісного аналізу (ЕДС) показані на рис. 3.8, *c*. Усереднений молекулярний склад тетрарної сполуки відповідає формулі $\text{Tl}_2\text{Cd}_{1.27}\text{Ge}_{2.15}\text{S}_{6.45}$, що найближче до цілочислових значень 2:1:2:6 [24].

3.3.2. Система Tl_2S – CdS – SnS_2

Ізотермічний переріз квазіпотрійної системи Tl_2S – CdS – SnS_2 при температурі 570 К зображено на рис. 3.13, а результати СЕМ/ЕДС – на рис. 3.14. Підтверджено утворення при цій температурі бінарних Tl_2S , CdS , SnS_2 та потрійних Tl_4SnS_4 , Tl_2SnS_3 , $\text{Tl}_2\text{Sn}_2\text{S}_5$ сполук, що кристалізуються у наступних просторових групах: $R\bar{3}$ [26] (Tl_2S), $P6_3mc$ [27] (CdS), $P\bar{3}m1$ [27] (SnS_2), $P2_1/c$ [33] (Tl_4SnS_4), $C2/m$ [34] (Tl_2SnS_3), $C2/c$ [35] ($\text{Tl}_2\text{Sn}_2\text{S}_5$).

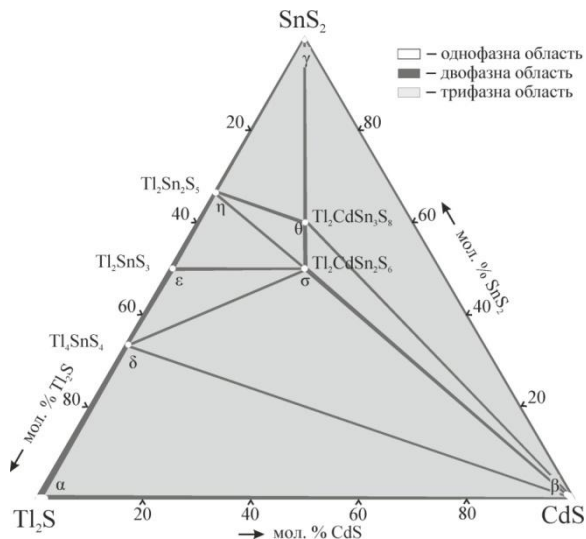


Рис. 3.13. Ізотермічний переріз системи Tl_2S – CdS – SnS_2 при 570 К [24]

Ізотермічний переріз системи $\text{Tl}_2\text{S}-\text{CdS}-\text{SnS}_2$ при 570 К характеризується наявністю восьми однофазних полів, що відповідають α , β , γ , δ , ε , η , σ та θ -твердим розчинам на основі сполук системи Tl_2S , CdS , SnS_2 , Tl_4SnS_4 , Tl_2SnS_3 , $\text{Tl}_2\text{Sn}_2\text{S}_5$, $\text{Tl}_2\text{CdSn}_2\text{S}_6$ та $\text{Tl}_2\text{CdSn}_3\text{S}_8$, що розділені за допомогою п'ятнадцяти двофазних рівноваг (α - $\text{Tl}_2\text{S}-\beta$ - CdS , α - $\text{Tl}_2\text{S}-\delta$ - Tl_4SnS_4 , δ - $\text{Tl}_4\text{SnS}_4-\varepsilon$ - Tl_2GeS_3 , ε - $\text{Tl}_2\text{SnS}_3-\eta$ - $\text{Tl}_2\text{Sn}_2\text{S}_5$, η - $\text{Tl}_2\text{Sn}_2\text{S}_5-\gamma$ - SnS_2 , γ - $\text{SnS}_2-\beta$ - CdS , δ - $\text{Tl}_4\text{SnS}_4-\beta$ - CdS , δ - $\text{Tl}_4\text{SnS}_4-\sigma$ - $\text{Tl}_2\text{CdSnS}_4$, ε - $\text{Tl}_2\text{SnS}_3-\sigma$ - $\text{Tl}_2\text{CdSnS}_4$, σ - $\text{Tl}_2\text{CdSnS}_4-\beta$ - CdS , η - $\text{Tl}_2\text{Sn}_2\text{S}_5-\sigma$ - $\text{Tl}_2\text{CdSnS}_4$, η - $\text{Tl}_2\text{Sn}_2\text{S}_5-\theta$ - $\text{Tl}_2\text{CdSn}_3\text{S}_8$, θ - $\text{Tl}_2\text{CdSn}_3\text{S}_8-\sigma$ - $\text{Tl}_2\text{CdSnS}_4$, γ - $\text{SnS}_2-\theta$ - $\text{Tl}_2\text{CdSn}_3\text{S}_8$, θ - $\text{Tl}_2\text{CdSn}_3\text{S}_8-\beta$ - CdS) [24].

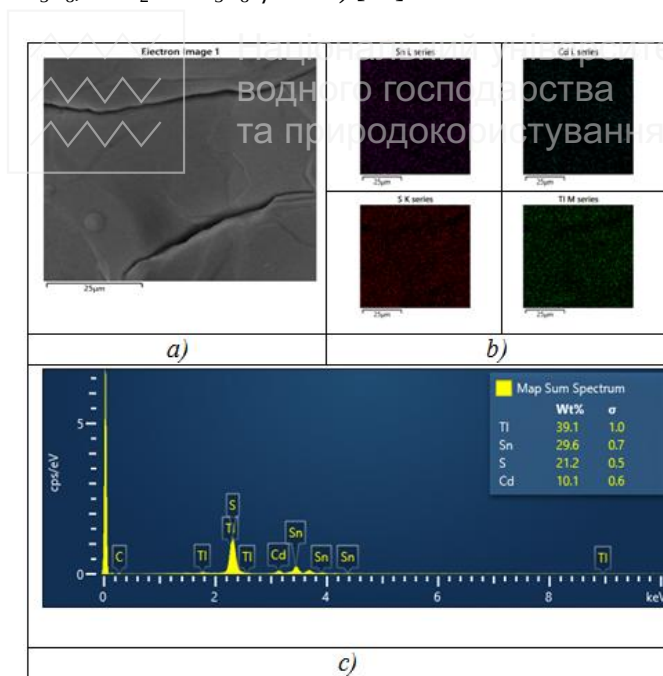


Рис. 3.14. Результати СЕМ/ЕДС для сполуки $\text{Tl}_2\text{CdSn}_2\text{S}_6$: мікрофото поверхні (а), мапування (б), елементний склад (с) [24]

Ці рівноваги обмежені вісьмома трифазними (α - $\text{Tl}_2\text{S}-\beta$ - CdS - δ - Tl_4SnS_4 , δ - $\text{Tl}_4\text{SnS}_4-\beta$ - CdS - σ - $\text{Tl}_2\text{CdSnS}_4$, δ - $\text{Tl}_4\text{SnS}_4-\sigma$ -

$\text{Tl}_2\text{CdSnS}_4$ – ε – Tl_2SnS_3 , ε – Tl_2SnS_3 – σ – $\text{Tl}_2\text{CdSnS}_4$ – η – $\text{Tl}_2\text{Sn}_2\text{S}_5$, η – $\text{Tl}_2\text{Sn}_2\text{S}_5$ – θ – $\text{Tl}_2\text{CdSn}_3\text{S}_8$ – σ – $\text{Tl}_2\text{CdSnS}_4$, η – $\text{Tl}_2\text{Sn}_2\text{S}_5$ – θ – $\text{Tl}_2\text{CdSn}_3\text{S}_8$ – γ – SnS_2 , γ – SnS_2 – θ – $\text{Tl}_2\text{CdSn}_3\text{S}_8$ – β – CdS , σ – $\text{Tl}_2\text{CdSnS}_4$ – θ – $\text{Tl}_2\text{CdSn}_3\text{S}_8$ – β – CdS) полями. Розчинність на основі подвійної сполуки CdS становить в межах 5 мол. %, а на основі інших сполук – менше 3 мол. % [24].

Мікрофотографію поверхні сплаву, що відповідає сполуці $\text{Tl}_2\text{CdSn}_2\text{S}_6$ представлено на рис. 3.14, *a*. Результати якісного аналізу (СЕМ) представлено на рис. 3.14, *b*, на якому зображено результати поелементного та загального мапування. Результати кількісного аналізу (ЕДС) для цієї сполуки показані на рис. 3.14, *c*. Усереднений результат дослідження зразка, що відповідає формулі сполуки $\text{Tl}_2\text{CdSn}_2\text{S}_6$ виражається кількісним складом $\text{Tl}_{2.1}\text{Cd}_1\text{Sn}_{2.5}\text{S}_{6.6}$, що є близьким до вихідного [24].

3.3.3. Система Tl_2Se – CdSe – SiSe_2

Квазіподвійні системи Tl_2Se – CdSe , Tl_2Se – SiSe_2 , SiSe_2 – CdSe , що є обмежуючими квазіпотрійної системи Tl_2Se – CdSe – SiSe_2 розглянуті в розділі 1 (підрозділи 1.2.1, 1.2.2, 1.2.3 відповідно). Результати досліджень взаємодії в квазіпотрійній системі Tl_2Se – CdSe – SiSe_2 наведено в [36–39].

За результатами проведених досліджень було побудовано діаграму стану системи Tl_4SiSe_4 – CdSe (рис. 3.15).

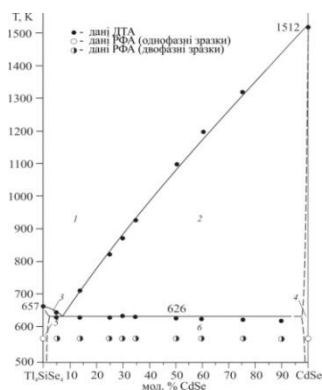


Рис. 3.15. Діаграма стану системи Tl_4SiSe_4 – CdSe [36]:
1 – L, 2 – L+ β , 3 – L+ δ , 4 – β ,
5 – δ , 6 – δ + β

Розчинність вихідних компонентів системи $\text{Ti}_2\text{SiSe}_3\text{--CdSe}$ є незначна та простягається до 3 мол. % на основі відповідних сполук [36].

Досліджено діаграму стану квазіподвійної системи $\text{Ti}_2\text{SiSe}_3\text{--CdSe}$. Встановлено утворення у цій системі нової тетравної сполуки $\text{Ti}_2\text{CdSiSe}_4$ при молярному співвідношенні вихідних квазіпотрійної $\varepsilon\text{-Ti}_2\text{SiSe}_3$ та квазіподвійної $\beta\text{-CdSe}$ сполук, що відповідає еквімолярному складу 1:1. Результати проведеного РФА аналізу в цій системі наведено на рис. 3.16. Не вдалося отримати чистий зразок тетравної сполуки $\text{Ti}_2\text{CdSiSe}_4$, яка утворюється у даній системі інконгруентно за реакцією $L + \beta\text{-CdSe} \leftrightarrow \sigma\text{-Ti}_2\text{CdSiSe}_4$ при температурі 728 К (рис. 3.17). Склад перитектичної точки визначений екстраполяцією трьох ліній до точки їх перетину. Перитектична точка у цій системі знаходиться при складі, що становить 11 мол. % CdSe при температурі 728 К. Розчинність на основі вихідних компонентів системи є незначною. Склад евтектичної точки в цій системі становить 7 мол. % CdSe при температурі 696 К; при цьому проходить евтектичний нонваріантний процес, що відповідає наступному рівнянню $L_e \leftrightarrow \beta\text{-CdSe} + \sigma\text{-Ti}_2\text{CdSiSe}_4$ [24].

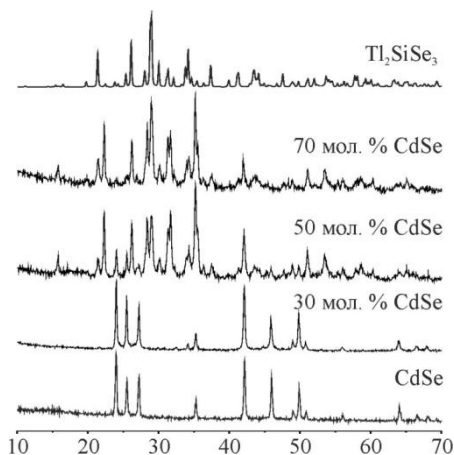


Рис. 3.16. Дифрактограми зразків системи $\text{Ti}_2\text{SiSe}_3\text{--CdSe}$ [24]

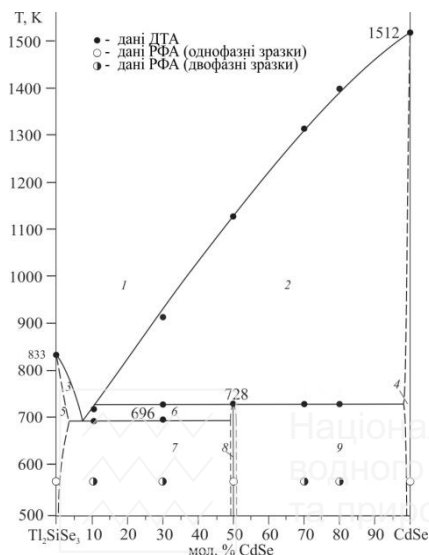


Рис. 3.17. Діаграма стану системи Tl_2SiSe_3 - CdSe [24; 39]:

1 – L , 2 – $L+\beta$, 3 – $L+\varepsilon$, 4 – β ,
5 – ε , 6 – $L+\sigma$, 7 – $\varepsilon+\sigma$,
8 – $\sigma+\beta$

Політермічний переріз Tl_2SiSe_3 - $\text{Tl}_2\text{CdSi}_3\text{Se}_8$ (рис. 3.18) є квазібінарним евтектичного типу. Координати евтектичної точки становлять 25 мол. %, 698 К, які встановлено екстраполяцією двох ліній ліквідусу, що відповідають первинній кристалізації ε - та θ -твердих розчинів на основі Tl_2SiSe_3 та $\text{Tl}_2\text{CdSi}_3\text{Se}_8$ ($L_e \leftrightarrow \varepsilon\text{-Tl}_2\text{SiSe}_3 + \theta\text{-Tl}_2\text{CdSi}_3\text{Se}_8$) [24].

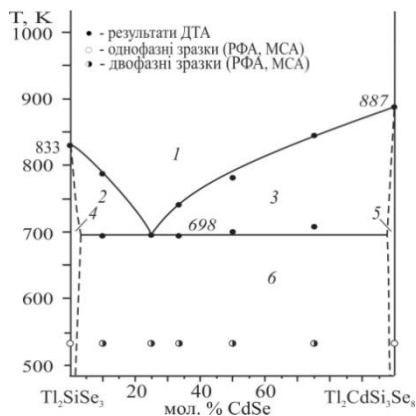


Рис. 3.18. Переріз Tl_2SiSe_3 - $\text{Tl}_2\text{CdSi}_3\text{Se}_8$ [24; 39]:

1 – L , 2 – $L+\varepsilon$, 3 – $L+\theta$,
4 – ε , 5 – θ , 6 – $\varepsilon+\theta$

Було проведено ДТА аналіз для досліджуваного зразка системи, що відповідає складу сполуки $\text{Ti}_2\text{CdSi}_3\text{Se}_8$. Результати представлені на рис. 3.19; чітко видно, що для цієї сполуки є характерним саме конгруентний механізм утворення при температурі 887 К.

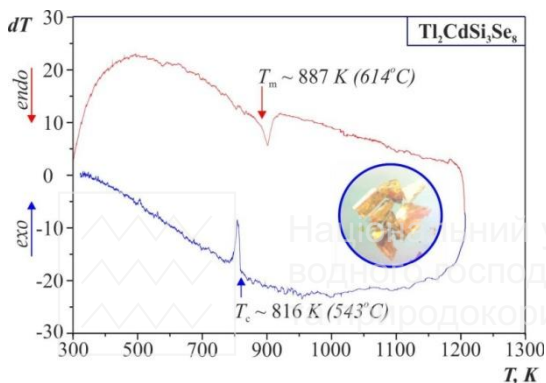


Рис. 3.19. Крива нагрівання та охолодження (ДТА) для $\text{Ti}_2\text{CdSi}_3\text{Se}_8$ [37]

Для цього зразка було проведено дослідження мікроструктури, результати якого зображено на рис. 3.20, де виявлено, що він є жовтого кольору, однофазний. Для досліджуваного халькогенідного зразка притаманною є напівпрозорість, що характеризує придатність цього матеріалу для оптичних вимірювань.

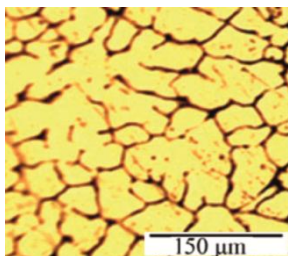


Рис. 3.20. Мікроструктура зразка $\text{Ti}_2\text{CdSi}_3\text{Se}_8$ [24]

Політермічний переріз квазіпотрійної системи $\text{Ti}_2\text{CdSi}_3\text{Se}_8\text{--CdSe}$ зображено на рис. 3.21. Він також є квазібінарним, евтектичного типу та характеризується

проходженням при 858 К відповідного нонваріантного процесу, що відповідає рівнянню $L_e \leftrightarrow \theta\text{-Tl}_2\text{CdSi}_3\text{Se}_8 + \beta\text{-CdSe}$. У підсолідусній області цієї системи у рівновазі перебувають наступні фази системи: двофазні θ - та β -тверді розчини на основі крайніх сполук системи – $\text{Tl}_2\text{CdSi}_3\text{Se}_8$ та CdSe [24].

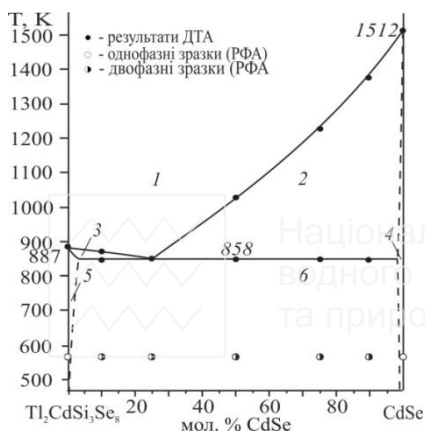


Рис. 3.21. Переріз $\text{Tl}_2\text{CdSi}_3\text{Se}_8\text{--CdSe}$ [24; 39]
1 – L, 2 – L+ β , 3 – L+ θ , 4 – β ,
5 – θ , 6 – θ + β

Ізотермічний переріз квазіпотрійної системи $\text{Tl}_2\text{Se--CdSe--SiSe}_2$ при температурі 570 К представлено на рис. 3.22.

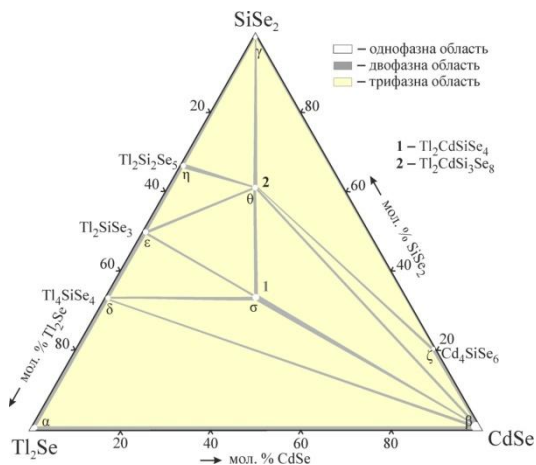


Рис. 3.22.
Ізотермічний
переріз системи
 $\text{Tl}_2\text{Se--CdSe--SiSe}_2$
при 570 К [37; 39]

Підтверджено утворення у цій системі при 570 К бінарних та потрійних сполук, що кристалізуються у ПГ $P4/ncc$ [40] (Tl_2Se), $F-43m$ [27] ($CdSe$), $P2_1/c$ [41] ($SiSe_2$), $C2/c$ [42] (Tl_4SiSe_4), $P-1$ [43] (Tl_2SiSe_3) та Cc [44] (Cd_4SiSe_6) та встановлено утворення у квазіпотрійній системі трьох нових сполук: тернарної $Tl_2Si_2Se_5$ та двох тетрарних $Tl_2CdSiSe_4$, $Tl_2CdSi_3Se_8$. Сполука $Tl_2CdSiSe_4$ формується на квазіподвійному перерізі Tl_2SiSe_3 – $CdSe$. Інша тетрарна сполука $Tl_2CdSi_3Se_8$ утворюється на перерізі $Tl_2CdSiSe_4$ – $SiSe_2$ [37].

Ізотермічний переріз вищезгаданої квазіпотрійної системи при температурі відпау 570 К характеризується наявністю дев'яти однофазних полів, які відповідають α , β , γ , δ , ε , η , ζ , σ , θ -твердим розчинам на основі відповідних подвійних, потрійних та тетрарних сполук системи, зокрема наступних Tl_2Se , $CdSe$, $SiSe_2$, Tl_4SiSe_4 , Tl_2SiSe_3 , $Tl_2Si_2Se_5$, Cd_4SiSe_6 , $Tl_2CdSiSe_4$ та $Tl_2CdSi_3Se_8$. Однофазні поля розділені за допомогою сімнадцяти наступних двофазних областей (α - Tl_2Se - β - $CdSe$, α - Tl_2Se - ε - Tl_4SiSe_4 , δ - Tl_4SiSe_4 - ε - Tl_2SiSe_3 , ε - Tl_2SiSe_3 - η - $Tl_2Si_2Se_5$, η - $Tl_2Si_2Se_5$ - γ - $SiSe_2$, γ - $SiSe_2$ - ζ - Cd_4SiSe_6 , ζ - Cd_4SiSe_6 - β - $CdSe$, δ - Tl_4SiSe_4 - β - $CdSe$, δ - Tl_4SiSe_4 - σ - $Tl_2CdSiSe_4$, ε - Tl_2SiSe_3 - σ - $Tl_2CdSiSe_4$, σ - $Tl_2CdSiSe_4$ - β - $CdSe$, ε - Tl_2SiSe_3 - θ - $Tl_2CdSi_3Se_8$, η - $Tl_2Si_2Se_5$ - θ - $Tl_2CdSi_3Se_8$, γ - $SiSe_2$ - θ - $Tl_2CdSi_3Se_8$, θ - $Tl_2CdSi_3Se_8$ - σ - $Tl_2CdSiSe_4$, θ - $Tl_2CdSi_3Se_8$ - ζ - Cd_4SiSe_6 , θ - $Tl_2CdSi_3Se_8$ - β - $CdSe$) та межують з дев'ятьма трифазними полями (α - Tl_2Se - β - $CdSe$ - δ - Tl_4SiSe_4 , δ - Tl_4SiSe_4 - β - $CdSe$ - σ - $Tl_2CdSiSe_4$, δ - Tl_4SiSe_4 - σ - $Tl_2CdSiSe_4$ - ε - Tl_2SiSe_3 , ε - Tl_2SiSe_3 - σ - $Tl_2CdSiSe_4$ - θ - $Tl_2CdSi_3Se_8$, ε - Tl_2SiSe_3 - θ - $Tl_2CdSi_3Se_8$ - η - $Tl_2Si_2Se_5$, η - $Tl_2Si_2Se_5$ - θ - $Tl_2CdSi_3Se_8$ - γ - $SiSe_2$, γ - $SiSe_2$ - θ - $Tl_2CdSi_3Se_8$ - ζ - Cd_4SiSe_6 , ζ - Cd_4SiSe_6 - θ - $Tl_2CdSi_3Se_8$ - β - $CdSe$, β - $CdSe$ - θ - $Tl_2CdSi_3Se_8$ - σ - $Tl_2CdSiSe_4$). Розчинність на основі сполуки $CdSe$ становить до 5 мол. %, а на основі інших сполук становить менше 3 мол. % [37].

3.3.4. Система Tl_2Se – $CdSe$ – $GeSe_2$

Обмежуючі перерізи квазіпотрійної системи Tl_2Se – $CdSe$ – $GeSe_2$ є квазібінарними, вихідні компоненти яких утворюються за конгруентним механізмом.

Система $\text{Ti}_2\text{Se}-\text{CdSe}$ була розглянута раніше та наведена в розділі 3 (підрозділ 3.1.1), квазіподвійна система $\text{Ti}_2\text{Se}-\text{GeSe}_2$ – в розділі 1 (підрозділ 1.2.2), система $\text{CdSe}-\text{GeSe}_2$ – в розділі 1 (підрозділ 1.2.3). Результати досліджень взаємодії в квазіпотрійній системі $\text{Ti}_2\text{Se}-\text{CdSe}-\text{GeSe}_2$ при температурі 570 K наведено в [45].

Побудовано діаграму стану квазіподвійної системи $\text{Ti}_4\text{GeSe}_4-\text{CdSe}$, яка є евтектичного типу з є незначною (до 3 мол. %) розчинністю [45]. Результати РФА аналізу наведено на рис. 3.23, а діаграму стану системи зображено на рис. 3.24.

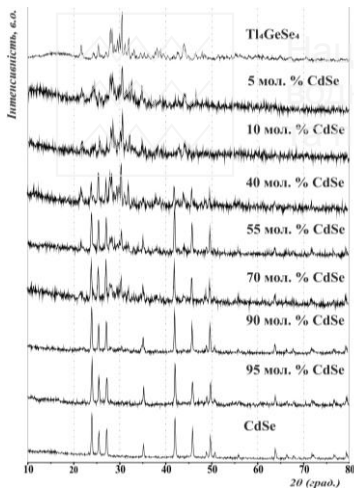


Рис. 3.23. Дифрактограми зразків перерізу $\text{Ti}_4\text{GeSe}_4-\text{CdSe}$ [36]

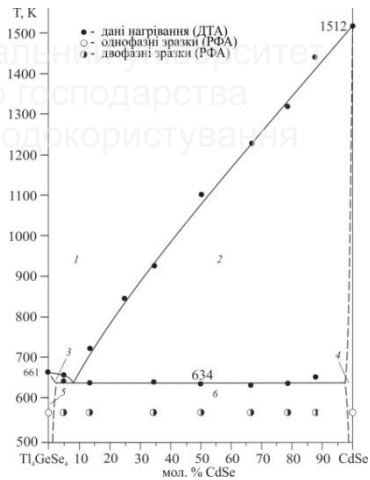


Рис. 3.24. Діаграма стану системи $\text{Ti}_4\text{GeSe}_4-\text{CdSe}$ [36]:
1 – L, 2 – L + β , 3 – L + δ , 4 – β ,
5 – δ , 6 – $\delta + \beta$

Евтектичний процес у цій системі проходить відповідно до рівняння $L \leftrightarrow \delta\text{-Ti}_4\text{GeSe}_4 + \beta\text{-CdSe}$. Ліквідус перерізу представлено двома кривими первинної кристалізації δ - та β -твердих розчинів на основі Ti_4GeSe_4 та CdSe . Координати евтектичної точки становлять 8 мол. % CdSe при 634 K.

Переріз $\text{Ti}_2\text{GeSe}_3\text{--CdSe}$ є квазібінарною системою. Результати РФА сплавів при 570 К представлені на рис. 3.25, а діаграма стану на рис. 3.26. В системі на основі тетрарної сполуки $\text{Ti}_2\text{CdGeSe}_4$ при складі 50 мол. % CdSe утворюється твердий розчин. На основі сполук перерізу розчинність незначна [25].

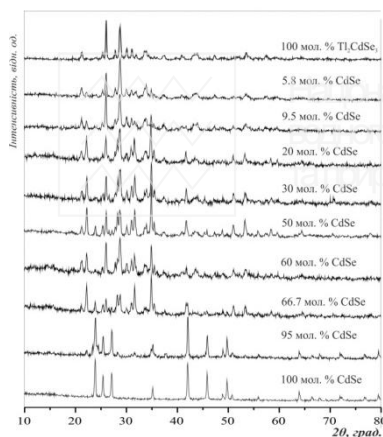


Рис. 3.25. Дифрактограми зразків системи $\text{Ti}_2\text{GeSe}_3\text{--CdSe}$ [25]

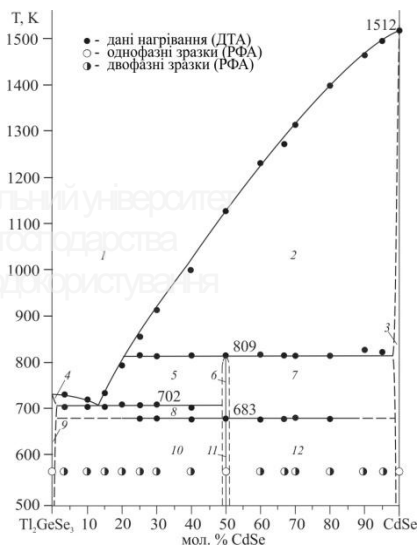


Рис. 3.26. Діаграма стану системи $\text{Ti}_2\text{GeSe}_3\text{--CdSe}$ [46]:

1 – L, 2 – $L+\beta$, 3 – β , 4 – $L+\varepsilon$,
5 – $L+\sigma'$, 6 – σ' , 7 – $\sigma'+\beta$, 8 – $\varepsilon+\sigma'$,
9 – ε , 10 – $\varepsilon+\sigma$, 11 – σ , 12 – $\sigma+\beta$

Тетрарна сполука утворюється за інконгруентним механізмом згідно перитектичної реакції $L+\beta\text{-CdSe} \leftrightarrow \sigma'\text{-Ti}_2\text{CdGeSe}_4$ при еквімолярному співвідношенні компонентів, як показано на рис. 3.26 [25].

Ліквідус представлено трьома кривими первинної кристалізації, що відповідають ε - та β -твердим розчинам на основі Ti_2GeSe_3 та CdSe , та ВТМ тетрарної сполуки $\text{Ti}_2\text{CdGeSe}_4$

відповідно. Склад перитектичної точки становить 21 мол. % CdSe при 809 К. Лінії ліквідусу, що відповідають за первинну кристалізацію тетрарної сполуки і ε -твердого розчину на основі Tl_2GeSe_3 перетинаються в евтектичній точці, що відповідає складу 14 мол. % CdSe (склад встановлено побудовою трикутника Тамана). Евтектичний процес проходить при 702 К і відповідає перетворенню $L \leftrightarrow \varepsilon\text{-Tl}_2\text{GeSe}_3 + \sigma'\text{-Tl}_2\text{CdGeSe}_4$. В системі присутня ще одна нонваріантна рівновага при 683 К, що відповідає поліморфному фазовому перетворенню $\sigma \leftrightarrow \sigma'$ тетрарної сполуки $\text{Tl}_2\text{CdGeSe}_4$. Результати ДТА-аналізу підтверджують, що розчинність на основі вихідних компонентів згадуваної системи є незначною. Оскільки в цій системі термічні ефекти, що відповідають нонваріантним перитектичному та евтектичному процесам проявляються на крайніх складах [25].

В квазіпотрійній системі $\text{Tl}_2\text{Se}-\text{CdSe}-\text{GeSe}_2$ утворюється ще одна нова сполука $\text{Tl}_2\text{CdGe}_3\text{Se}_8$ (з незначною твердою розчинністю – θ) при співвідношенні бінарних сполук 1:1:3. Її склад потрапляє на переріз $\text{Tl}_2\text{CdSe}_2\text{-GeSe}_2$. Проведений ДТА зразка складу $\text{Tl}_2\text{CdGe}_3\text{Se}_8$ (рис. 3.27) підтверджує, що для даної сполуки характерний конгруентний тип плавлення при температурі 835 К, на цьому рисунку видно, що кристали сполуки $\text{Tl}_2\text{CdGe}_3\text{Se}_8$ є напівпрозорими червоно-оранжевого кольору [38].

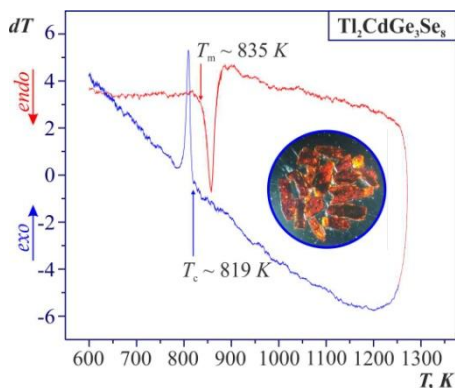


Рис. 3.27. Крива ДТА для сполуки $\text{Tl}_2\text{CdGe}_3\text{Se}_8$ [38]

На рис. 3.28 представлено мікроструктуру даного зразка. З рисунка можна побачити, що сплав в цілому є однофазним, з невеликими включеннями «слідів» додатково присутньої іншої фази.

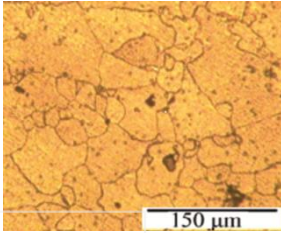


Рис. 3.28. Мікроструктура зразка $\text{Tl}_2\text{CdGe}_3\text{Se}_8$ [46]

Переріз Tl_2CdSe_2 – GeSe_2 (рис. 3.29) є квазібінарним лише в межах 75–100 мол. % GeSe_2 . Ліквідус перерізу складається з трьох кривих, що відповідають первинній кристалізації твердих розчинів на основі CdSe (β), $\text{Tl}_2\text{CdGeSe}_4$ (σ'), $\text{Tl}_2\text{CdGe}_3\text{Se}_8$ (θ) та GeSe_2 (γ).

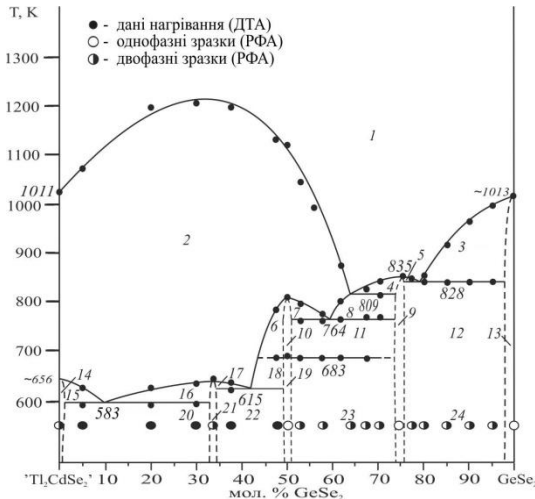


Рис. 3.29. Переріз Tl_2CdSe_2 – GeSe_2 [46]
 1 – L, 2 – L+ β ,
 3 – L+ γ , 4, 5 – L+ θ ,
 6, 7 – L+ β + σ' ,
 8 – L+ β + θ , 9 – θ ,
 10 – σ' , 11 – σ' + θ ,
 12 – θ + γ , 13 – γ ,
 14 – α + β , 15 – L+ α + β ,
 16, 17 – L+ β + δ ,
 18 – L+ β + σ , 19 – σ ,
 20 – α + β + δ , 21 – β + δ ,
 22 – β + δ + σ' , 23 – σ + θ ,
 24 – θ + γ

Лінії ліквідусу, що відповідають первинній кристалізації твердих розчинів на основі сполук CdSe (β) та $\text{Tl}_2\text{CdGe}_3\text{Se}_8$ (θ), перетинаються в перехідній точці складу 64 мол. % GeSe_2 при

Нижче солідусу до 50 мол. % GeSe_2 переріз перетинає одну двофазну рівновагу, яка складається з полів $\beta\text{-CdSe} + \delta\text{-Tl}_4\text{GeSe}_4$ та два трифазні поля. Горизонтальні лінії при температурах 583 та 615 K, відповідають двом потрійним неваріантним процесам: евтектичному E_1 ($L \leftrightarrow \alpha\text{-Tl}_2\text{Se} + \beta\text{-CdSe} + \delta\text{-Tl}_4\text{GeSe}_4$) та перитектичному U_1 ($L + \beta\text{-CdSe} \leftrightarrow \delta\text{-Tl}_4\text{GeSe}_4 + \sigma\text{-Tl}_2\text{CdGeSe}_4$) в квазіпотрійній системі $\text{Tl}_2\text{Se}-\text{CdSe}-\text{GeSe}_2$. В межах концентрацій 50–100 мол. % GeSe_2 для перерізу характерні двофазні рівноваги в підсолідусній області, а в частині 50–75 мол. % GeSe_2 горизонталь при 764 K є з'єднуючою прямою потрійного неваріантного перитектичного процесу U_2 ($L + \beta\text{-CdSe} \leftrightarrow \sigma'\text{-Tl}_2\text{CdGeSe}_4 + \theta\text{-Tl}_2\text{CdGe}_3\text{Se}_8$). Розчинність на основі сполук менша 3 мол. % [39; 46].

Це можливе, оскільки склад сполуки Tl_2GeSe_3 є перехідною точкою її конгруентного утворення. Цей переріз є з'єднуючою прямою потрійного перитектичного процесу U_3 , що

відбувається згідно з наступним нонваріантним процесом $L + \eta\text{-Tl}_2\text{Ge}_2\text{Se}_5 \leftrightarrow \varepsilon\text{-Tl}_2\text{GeSe}_3 + \theta\text{-Tl}_2\text{CdGe}_3\text{Se}_8$. Координати перехідної точки (25 мол. %, 693 K) встановлено екстраполяцією ліній ліквідусу, який для даного перерізу складається з двох первинних кристалізацій твердих розчинів на основі потрійної $\text{Tl}_2\text{Ge}_2\text{Se}_5$ (η) та тетрарної $\text{Tl}_2\text{CdGe}_3\text{Se}_8$ (θ) сполук [46].

Нижче ліквідусу знаходяться дві області вторинної кристалізації, склад яких відповідає наступним фазовим рівновагам: $L + \eta\text{-Tl}_2\text{Ge}_2\text{Se}_5 + \varepsilon\text{-Tl}_2\text{GeSe}_3$ та $L + \eta\text{-Tl}_2\text{Ge}_2\text{Se}_5 + \theta\text{-Tl}_2\text{CdGe}_3\text{Se}_8$. Солідус цього перерізу є представлено горизонталлю при температурі 686 K, нижче якої в рівновазі знаходяться ε - та θ -тверді фази на основі потрійної Tl_2GeSe_3 та тетрарної $\text{Tl}_2\text{CdGe}_3\text{Se}_8$ сполук відповідно. Розчинність на основі сполуки Tl_2GeSe_3 знаходиться в межах 3 мол. %.

Переріз $\text{Tl}_2\text{CdGe}_3\text{Se}_8\text{--CdSe}$ (рис. 3.31) є квазібінарним, евтектичного типу.

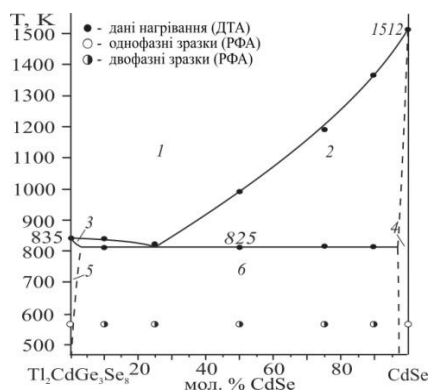


Рис. 3.31. Переріз $\text{Tl}_2\text{CdGe}_3\text{Se}_8\text{--CdSe}$ [46]:
1 – L, 2 – L+ β , 3 – L+ θ , 4 – β ,
5 – θ , 6 – θ + β

Ліквідусом перерізу є криві, що відповідають первинній кристалізації твердих розчинів на основі $\text{Tl}_2\text{CdGe}_3\text{Se}_8$ та твердому розчину на основі CdSe. Вони перетинаються в евтектичній точці складу 25 мол. % CdSe при температурі 825 K. Цьому нонваріантному процесу, що є—солідусом системи, відповідає реакція: $L_e \leftrightarrow \theta\text{-Tl}_2\text{CdGe}_3\text{Se}_8 + \beta\text{-CdSe}$. Нижче ліній солідусу у рівновазі перебувають одночасно двофазні θ - та β -тверді розчини на основі тетрарної $\text{Tl}_2\text{CdGe}_3\text{Se}_8$ та подвійної

CdSe сполук. Розчинність на основі кадмій селеніду є незначною та простягається до 3 мол. % [46].

Переріз $Tl_4GeSe_4-Tl_2CdGeSe_4$ (рис. 3.32) неквазібінарний. Ліквідус цього перерізу складається з двох кривих, нижче яких проходить первинна кристалізація твердих розчинів δ та σ на основі сполук Tl_4GeSe_4 та $Tl_2CdGeSe_4$ відповідно. Солідус даної системи представлено горизонтальною лінією при температурі 615 К. Ця лінія є зв'язуючого прямою потрійного перитектичного нонваріантного процесу U_1 , що проходить згідно наступного рівняння $L+\beta-CdSe \leftrightarrow \delta-Tl_4GeSe_4 + \sigma-Tl_2CdGeSe_4$.

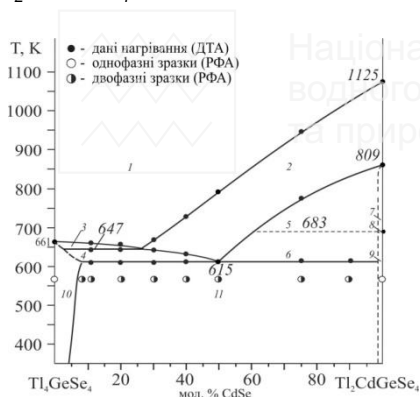


Рис. 3.32. Переріз $Tl_4GeSe_4-Tl_2CdGeSe_4$ [46]

- 1 – L, 2 – L + β ,
 3 – L + δ , 4 – L + δ + β ,
 5 – L + σ' + β , 6 – L + σ + β ,
 7 – σ' , 8 – σ' + σ , 9 – σ ,
 10 – δ , 11 – δ + σ

Ще одна нонваріантна горизонталь при температурі 683 К відповідає фазовому переходу з високотемпературної (σ') у низькотемпературну (σ) модифікацію твердого розчину на основі тетрарної сполуки $Tl_2CdGeSe_4$. Нижче ліній солідусу у рівновазі перебувають двофазні тверді розчини на основі потрійної Tl_4GeSe_4 (δ) та тетрарної $Tl_2CdGeSe_4$ (σ) сполук. Розчинність на основі Tl_4GeSe_4 (δ) є 5 мол. %, а на основі $Tl_2CdGeSe_4$ менша 3 мол. % [46].

Підтверджено утворення при цій температурі наступних сполук: бінарних Tl_2Se , $CdSe$, $GeSe_2$ та потрійних Tl_2GeSe_3 , Tl_4GeSe_4 , $Tl_2Ge_2Se_5$, Cd_4GeSe_6 , що кристалізуються у ПГ $P4/ncc$ [40] (Tl_2Se), $F-43m$ [27] ($CdSe$), $P2_1/c$ [22] ($GeSe_2$), $C2/c$ [46] (Tl_4GeSe_4), $P-1$ [47] (Tl_2GeSe_3), $C2/c$ [35] ($Tl_2Ge_2Se_5$) та Cc [44] (Cd_4GeSe_6). **Ізотермічний переріз** квазіпотрійної системи

$\text{Tl}_2\text{Se}-\text{CdSe}-\text{GeSe}_2$ при температурі 570 К зображено на рис. 3.33.

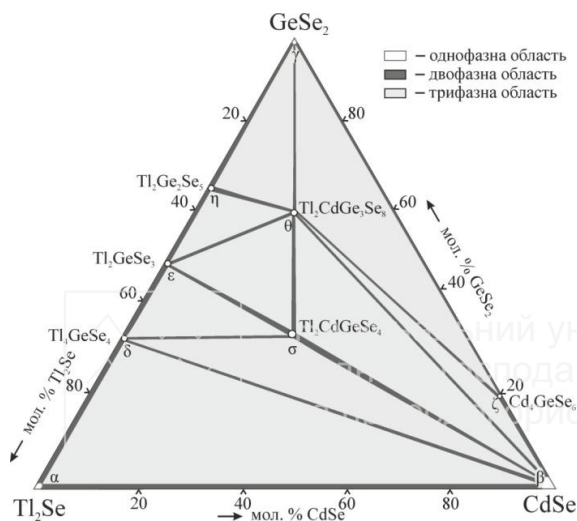


Рис. 3.33.
Ізотермічний
переріз системи
 $\text{Tl}_2\text{Se}-\text{CdSe}-$
 GeSe_2 при 570 К
[46]

У вищенаведених халькогенідній квазіпотрійній системі встановлено утворення двох нових тетрарних сполук: $\text{Tl}_2\text{CdGeSe}_4$ на перерізі $\text{Tl}_2\text{GeSe}_3-\text{CdSe}$ при складі компонентів, що складає 1:1, та ще одна $\text{Tl}_2\text{CdGe}_3\text{Se}_8$, що утворюється на перерізі $\text{Tl}_2\text{CdGeSe}_4-\text{CdSe}$. В цілому для ізотермічного перерізу квазіпотрійної системи $\text{Tl}_2\text{Se}-\text{CdSe}-\text{GeSe}_2$ характерним є існування дев'яти однофазних областей, котрі відповідають α , β , γ , δ , ε , η , ζ , σ , θ -твердим розчинам на основі сполук Tl_2Se , CdSe , GeSe_2 , Tl_4GeSe_4 , Tl_2GeSe_3 , $\text{Tl}_2\text{Ge}_2\text{Se}_5$, Cd_4GeSe_6 , $\text{Tl}_2\text{CdGeSe}_4$ та $\text{Tl}_2\text{CdGe}_3\text{Se}_8$ відповідно. Ці однофазні поля є розділеними за допомогою наступних сімнадцяти двофазних полів: $\alpha-\text{Tl}_2\text{Se}-\beta-\text{CdSe}$, $\alpha-\text{Tl}_2\text{Se}-\delta-\text{Tl}_4\text{GeSe}_4$, $\delta-\text{Tl}_4\text{GeSe}_4-\varepsilon-\text{Tl}_2\text{GeSe}_3$, $\varepsilon-\text{Tl}_2\text{GeSe}_3-\eta-\text{Tl}_2\text{Ge}_2\text{Se}_5$, $\eta-\text{Tl}_2\text{Ge}_2\text{Se}_5-\gamma-\text{GeSe}_2$, $\gamma-\text{GeSe}_2-\zeta-\text{Cd}_4\text{GeSe}_6$, $\zeta-\text{Cd}_4\text{GeSe}_6-\beta-\text{CdSe}$, $\delta-\text{Tl}_4\text{GeSe}_4-\beta-\text{CdSe}$, $\delta-\text{Tl}_4\text{GeSe}_4-\sigma-\text{Tl}_2\text{CdGeSe}_4$, $\varepsilon-\text{Tl}_2\text{GeSe}_3-\sigma-\text{Tl}_2\text{CdGeSe}_4$, $\sigma-\text{Tl}_2\text{CdGeSe}_4-\beta-\text{CdSe}$, $\varepsilon-\text{Tl}_2\text{GeSe}_3-\theta-\text{Tl}_2\text{CdGe}_3\text{Se}_8$, $\eta-\text{Tl}_2\text{Ge}_2\text{Se}_5-\theta-\text{Tl}_2\text{CdGe}_3\text{Se}_8$, $\gamma-\text{GeSe}_2-\theta-\text{Tl}_2\text{CdGe}_3\text{Se}_8$, $\theta-\text{Tl}_2\text{CdGe}_3\text{Se}_8-\sigma-\text{Tl}_2\text{CdGeSe}_4$, $\theta-\text{Tl}_2\text{CdGe}_3\text{Se}_8-\zeta-\text{Cd}_4\text{GeSe}_6$, $\theta-\text{Tl}_2\text{CdGe}_3\text{Se}_8-\beta-\text{CdSe}$. Додатково однофазні області є

відмежованими дев'ятьма трифазними полями: α - Tl_2Se - β - CdSe - δ - Tl_4GeSe_4 , δ - Tl_4GeSe_4 - β - CdSe - σ - $\text{Tl}_2\text{CdGeSe}_4$, δ - Tl_4GeSe_4 - σ - $\text{Tl}_2\text{CdGeSe}_4$ - ε - Tl_2GeSe_3 , ε - Tl_2GeSe_3 - σ - $\text{Tl}_2\text{CdGeSe}_4$ - θ - $\text{Tl}_2\text{CdGe}_3\text{Se}_8$, ε - Tl_2GeSe_3 - θ - $\text{Tl}_2\text{CdGe}_3\text{Se}_8$ - η - $\text{Tl}_2\text{Ge}_2\text{Se}_5$, η - $\text{Tl}_2\text{Ge}_2\text{Se}_5$ - θ - $\text{Tl}_2\text{CdGe}_3\text{Se}_8$ - γ - GeSe_2 , γ - GeSe_2 - θ - $\text{Tl}_2\text{CdGe}_3\text{Se}_8$ - ζ - Cd_4GeSe_6 , ζ - Cd_4GeSe_6 - θ - $\text{Tl}_2\text{CdGe}_3\text{Se}_8$ - β - CdSe , β - CdSe - θ - $\text{Tl}_2\text{CdGe}_3\text{Se}_8$ - σ - $\text{Tl}_2\text{CdGeSe}_4$. Розчинність на основі компоненту системи (CdSe) становить до 5 мол. % та менше 3 мол. % на основі інших сполук [46].

Проекцію поверхні ліквідусу квазіпотрійної системи Tl_2Se - CdSe - GeSe_2 , представлену на рис. 3.34, побудовано на основі результатів дослідження діаграм стану семи політермічних вертикальних перерізів: Tl_2Se - CdSe , Tl_4GeSe_4 - CdSe , Tl_2GeSe_3 - CdSe , Tl_2CdSe_2 '- GeSe_2 , Tl_2GeSe_3 - $\text{Tl}_2\text{CdGe}_3\text{Se}_8$, $\text{Tl}_2\text{CdGe}_3\text{Se}_8$ - CdSe , Tl_4GeSe_4 - $\text{Tl}_2\text{CdGeSe}_4$. Додатково використовували літературні дані з досліджень обмежуючих квазібінарних перерізів Tl_2Se - GeSe_2 та GeSe_2 - CdSe , а також враховували результати ДТА для додатково приготованих окремих зразків всередині відповідного концентраційного трикутника Гібса [46].

Два квазібінарні перерізи Tl_4GeSe_4 - CdSe та Tl_2GeSe_3 - CdSe триангулюють представлену квазіпотрійну систему Tl_2Se - CdSe - GeSe_2 на три відповідні підсистеми: Tl_2Se - CdSe - Tl_4GeSe_4 , Tl_4GeSe_4 - CdSe - Tl_2GeSe_3 та Tl_2GeSe_3 - CdSe - GeSe_2 . Характер та кількість нонваріантних процесів у кожній з трьох вищенаведених підсистем є своєрідними та визначаються особливостями будови та складу проміжних сполук, що утворюються у квазіпотрійній системі Tl_2Se - CdSe - GeSe_2 [46].

Проекція поверхні ліквідусу системи складається із десяти полів первинної кристалізації фаз, що відповідають α , β , γ , δ , ε , η , σ , σ' , θ та ζ -твердим розчинам на основі сполук Tl_2Se , CdSe , GeSe_2 , Tl_4GeSe_4 , Tl_2GeSe_3 , $\text{Tl}_2\text{Ge}_2\text{Se}_5$, НТМ- та ВТМ- $\text{Tl}_2\text{CdGeSe}_4$, $\text{Tl}_2\text{CdSn}_3\text{Se}_8$ та Cd_4GeSe_6 , які утворюються у згадуваній квазіпотрійній системі відповідно (табл. 3.2). Ці поля з'єднані за допомогою двадцяти двох моноваріантних кривих та сходяться

у двадцяти одній потрійній нонваріантній точці, як видно з рис. 3.34.

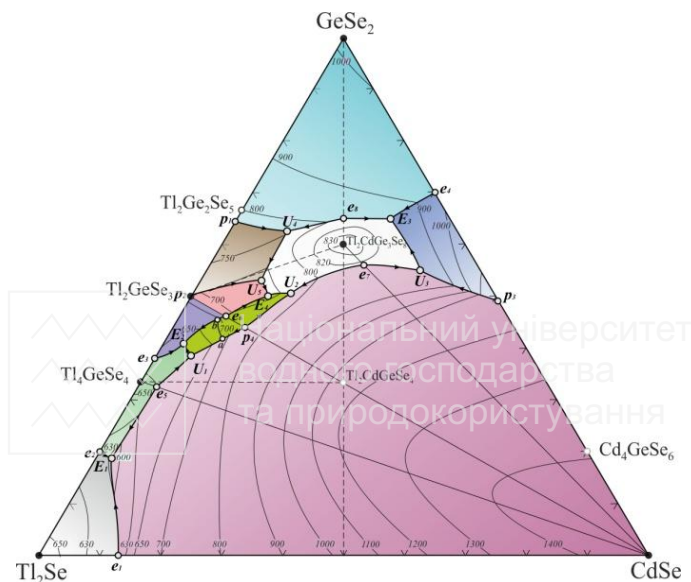


Рис. 3.34. Проекція поверхні ліквідусу $\text{Tl}_2\text{Se}-\text{CdSe}-\text{GeSe}_2$ [46]

У табл. 3.2 наведено характерні нонваріантні процеси, що проходять у досліджуваній квазіпотрійній халькогенідній системі $\text{Tl}_2\text{Se}-\text{CdSe}-\text{GeSe}_2$. У даній системі два квазібінарних перерізи $\text{Tl}_4\text{GeSe}_4-\text{CdSe}$ (рис. 3.24) та $\text{Tl}_2\text{GeSe}_3-\text{CdSe}$ (рис. 3.26) триангулюють в повному концентраційному та температурному інтервалах цю систему на три відповідні квазіпотрійні підсистеми: $\text{Tl}_2\text{Se}-\text{CdSe}-\text{Tl}_4\text{GeSe}_4$, $\text{Tl}_4\text{GeSe}_4-\text{CdSe}-\text{Tl}_2\text{GeSe}_3$ та $\text{Tl}_2\text{GeSe}_3-\text{CdSe}-\text{GeSe}_2$. Нонваріантні процеси, що відповідають фазовому переходу BTM у НТМ тетрарної сполуки $\text{Tl}_2\text{CdGeSe}_4$, є представлено на рис. 3.30 за допомогою ізотерми $a-b$ при температурі 683 К. Проте у табл. 3.2 вищезгадані процеси не наведено [46].

Таблиця 3.2

Нонваріантні точки та їх склади системи $\text{Tl}_2\text{Se}-\text{CdSe}-\text{GeSe}_2$ [46]

№ з/п	Нонв. точка	Нонваріантний процес	T, K	Склад, мол. %		
				Tl_2Se	CdSe	GeSe_2
1	p_1	$L_{p1} + \gamma\text{-GeSe}_2 \leftrightarrow \eta\text{-Tl}_2\text{Ge}_2\text{Se}_5$	778	36	-	64
2	p_2	$L_{p2} + \eta\text{-Tl}_2\text{Ge}_2\text{Se}_5 \leftrightarrow \varepsilon\text{-Tl}_2\text{GeSe}_3$	706	50	-	50
3	p_3	$L_{p3} + \beta\text{-CdSe} \leftrightarrow \zeta\text{-Cd}_4\text{GeSe}_6$	1136	-	49	51
4	p_4	$L_{p4} + \beta\text{-CdSe} \leftrightarrow \sigma'\text{-Tl}_2\text{CdGeSe}_4$	809	44.1	11.7	44.1
5	e_1	$L_{e1} \leftrightarrow \alpha\text{-Tl}_2\text{Se} + \beta\text{-CdSe}$	622	87	13	-
6	e_2	$L_{e2} \leftrightarrow \alpha\text{-Tl}_2\text{Se} + \delta\text{-Tl}_4\text{GeSe}_4$	610	80	-	20
7	e_3	$L_{e3} \leftrightarrow \delta\text{-Tl}_4\text{GeSe}_4 + \varepsilon\text{-Tl}_2\text{GeSe}_3$	624	62	-	38
8	e_4	$L_{e4} \leftrightarrow \gamma\text{-GeSe}_2 + \zeta\text{-Cd}_4\text{GeSe}_6$	989	-	30	70
9	e_5	$L_{e5} \leftrightarrow \delta\text{-Tl}_4\text{GeSe}_4 + \beta\text{-CdSe}$	634	64.8	2.8	32.4
10	e_6	$L_{e6} \leftrightarrow \varepsilon\text{-Tl}_2\text{GeSe}_3 + \sigma'\text{-Tl}_2\text{CdGeSe}_4$	702	46.2	7.5	46.2
11	e_7	$L_{e7} \leftrightarrow \theta\text{-Tl}_2\text{CdGe}_3\text{Se}_8 + \beta\text{-CdSe}$	825	18.75	25	56.25
12	e_8	$L_{e8} \leftrightarrow \gamma\text{-GeSe}_2 + \theta\text{-Tl}_2\text{CdGe}_3\text{Se}_8$	828	17.4	17.4	65.2
13	U_1	$L_{U1} + \beta\text{-CdSe} \leftrightarrow \delta\text{-Tl}_4\text{GeSe}_4 + \sigma\text{-Tl}_2\text{CdGeSe}_4$	615	52,5	11	36,5
14	U_2	$L_{U2} + \beta\text{-CdSe} \leftrightarrow \sigma'\text{-Tl}_2\text{CdGeSe}_4 + \theta\text{-Tl}_2\text{CdGe}_3\text{Se}_8$	764	30	20	50
15	U_3	$L_{U3} + \beta\text{-CdSe} \leftrightarrow \theta\text{-Tl}_2\text{CdGe}_3\text{Se}_8 + \zeta\text{-Cd}_4\text{GeSe}_6$	818	8	39	53
16	U_4	$L_{U4} + \gamma\text{-GeSe}_2 \leftrightarrow \eta\text{-Tl}_2\text{Ge}_2\text{Se}_5 + \theta\text{-Tl}_2\text{CdGe}_3\text{Se}_8$	753	28	9	63
17	U_5	$L_{U5} + \eta\text{-Tl}_2\text{Ge}_2\text{Se}_5 \leftrightarrow \varepsilon\text{-Tl}_2\text{GeSe}_3 + \theta\text{-Tl}_2\text{CdGe}_3\text{Se}_8$	696	37	10	53
18	E_1	$L_{E1} \leftrightarrow \alpha\text{-Tl}_2\text{Se} + \beta\text{-CdSe} + \delta\text{-Tl}_4\text{GeSe}_4$	583	77	8	15
19	E_2	$L_{E2} \leftrightarrow \delta\text{-Tl}_4\text{GeSe}_4 + \varepsilon\text{-Tl}_2\text{GeSe}_3 + \sigma\text{-Tl}_2\text{CdGeSe}_4$	585	57	5	38
20	E_3	$L_{E3} \leftrightarrow \gamma\text{-GeSe}_2 + \zeta\text{-Cd}_4\text{GeSe}_6 + \theta\text{-Tl}_2\text{CdGe}_3\text{Se}_8$	813	10	25	65
21	E_4	$L_{E4} \leftrightarrow \varepsilon\text{-Tl}_2\text{GeSe}_3 + \theta\text{-Tl}_2\text{CdGe}_3\text{Se}_8 + \sigma\text{-Tl}_2\text{CdGeSe}_4$	687	37,5	12,5	50

Отже, у квазіпотрійній системі $\text{Ti}_2\text{Se}-\text{CdSe}-\text{GeSe}_2$ при існуванні двох тетраїрних сполук (а саме $\text{Ti}_2\text{CdGeSe}_4$ та $\text{Ti}_2\text{CdGe}_3\text{Se}_8$) на квазібінарних перерізах відбувається чотири перитектичні та п'ять евтектичних нонваріантних подвійних процесів, а всередині системи – п'ять перитектичних, чотири евтектичні потрійні та два перитектичні нонваріантні подвійні. Процеси в точках *a* та *b* (рис. 3.34) відповідають фазовому переходу ВТМ у НТМ тетраїрної сполуки $\text{Ti}_2\text{CdGeSe}_4$.

3.3.5. Система $\text{Ti}_2\text{Se}-\text{CdSe}-\text{SnSe}_2$

Обмежуючі квазібінарні перерізи квазіпотрійної системи $\text{Ti}_2\text{Se}-\text{CdSe}-\text{SnSe}_2$ розглядалися в розділі 2, система $\text{Ti}_2\text{Se}-\text{CdSe}$ у підрозділі 2.1.1, система $\text{Ti}_2\text{Se}-\text{SnSe}_2$ у підрозділі 2.2.2, система $\text{CdSe}-\text{SnSe}_2$ у підрозділі 2.2.3. Фізико-хімічна взаємодія в халькогенідній системі є досліджена та описана в роботі [24].

Переріз квазіподвійної системи $\text{Ti}_4\text{SnSe}_4-\text{CdSe}$, що зображений на рис. 3.35, належить до евтектичного V типу за Розебомом (Додаток А) з координатами евтектики 15 мол. % CdSe при температурі 703 К ($L \leftrightarrow \delta + \beta$). Даний переріз є квазібінарною системою. Тверді розчини на основі компонентів Ti_4SnSe_4 (δ) та CdSe (β) складають 10 та ~3 мол. % відповідно при 570 К [36].

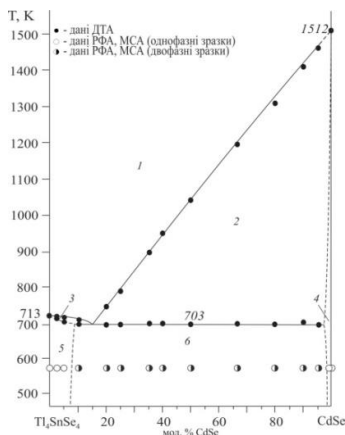


Рис. 3.35. Діаграма стану системи $\text{Ti}_4\text{SnSe}_4-\text{CdSe}$ [36]:
1 – L, 2 – $L + \beta$, 3 – $L + \delta$,
4 – β , 5 – δ , 6 – $\delta + \beta$

Політермічний вертикальний переріз $\text{Ti}_2\text{SnSe}_3\text{--CdSe}$ є квазібінарною системою. При дослідженні даного перерізу встановлено, що при еквімолярному співвідношенні вихідних сполук, в наведеній системі утворюється одна тетрарна сполука $\text{Ti}_2\text{CdSnSe}_4$. Результати рентгенофазового аналізу системи при температурі 570 К представлені на рис. 3.36. Розчинність на основі вихідних компонентів системи становить менше 5 мол. %. Усі зразки перерізу (окрім вихідних зразків та зразка, що відповідає складу 50 мол. % CdSe) містять у своєму складі дві фази, одна з яких – тетрарна сполука $\text{Ti}_2\text{CdSnSe}_4$ [48].

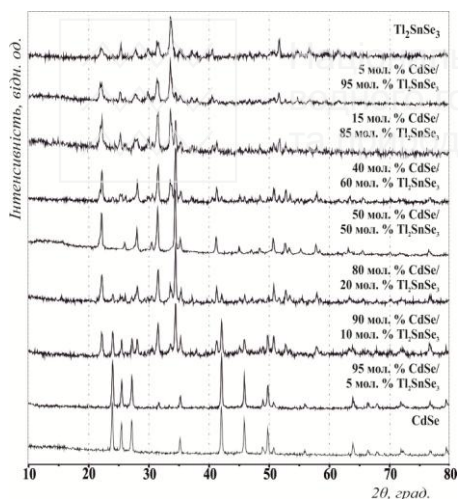


Рис. 3.36. Дифрактограми окремих зразків системи $\text{Ti}_2\text{SnSe}_3\text{--CdSe}$ [47]

Для побудови діаграми стану квазібінарної системи $\text{Ti}_2\text{SnSe}_3\text{--CdSe}$, було проведено диференційно-термічний аналіз 17-ти зразків. За результатами ДТА побудовано діаграму стану системи $\text{Ti}_2\text{SnSe}_3\text{--CdSe}$, яку представлено на рис. 3.37. Ліквідус даної системи характеризується наявністю трьох кривих, які відповідають первинній кристалізації граничних ϵ -, β - та $(\sigma\text{'})$ -твердих розчинів на основі сполук Ti_2SnSe_3 , CdSe та НТМ-ВТМ модифікацій сполуки $\text{Ti}_2\text{CdSnSe}_4$. Тетрарна сполука $\text{Ti}_2\text{CdSnSe}_4$ утворюється за перитектичним процесом, що відповідає наступній реакції: $L + \beta \leftrightarrow \sigma'\text{-Ti}_2\text{CdSnSe}_4$ при температурі 860 К.

Склад перитектичної точки відповідає ~25 мол. % CdSe. Утворення тетрарної сполуки складу $Tl_2CdSnSe_4$ додатково підтверджено за допомогою побудованого трикутника Тамана. Дві криві ліквідусу даної системи, які відповідають за первинну кристалізацію тетрарної сполуки, а також ε -твердого розчину на основі потрійної сполуки Tl_2SnSe_3 , перетинаються в евтектичній точці. Склад евтектичної точки відповідає значенню, яке становить 11 мол. % CdSe, що також встановлено за допомогою аналізу температурних ефектів на кривих ДТА з наступною побудовою трикутника Тамана для відповідних досліджуваних зразків. У цій системі проходить евтектичний процес. Він відповідає температурі 720 K і характеризується наступним нонваріантним перетворенням: $L_e \leftrightarrow \varepsilon + \sigma' - Tl_2CdSnSe_4$. В цій системі присутня ще одна нонваріантна рівновага, яка спостерігається при температурі 687 K. Вона відповідає проходженню поліморфного фазового переходу для тетрарної сполуки. Перебіг даного нонваріантного перетворення можна описати згідно з такою схемою: $HTM - Tl_2CdSnSe_4 \leftrightarrow BTM - Tl_2CdSnSe_4$ [47].

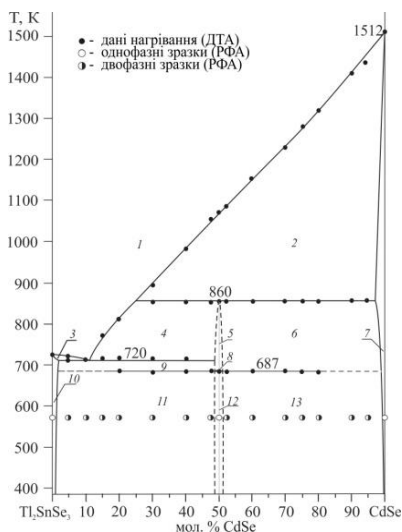


Рис. 3.37. Діаграма стану системи Tl_2SnSe_3 -CdSe [48]:

- 1 – L; 2 – L + β ; 3 – L + ε ;
- 4 – L + $\sigma' - Tl_2CdSnSe_4$;
- 5 – $\sigma' - Tl_2CdSnSe_4$;
- 6 – $\sigma' - Tl_2CdSnSe_4 + \beta$; 7 – β ;
- 8 – $\sigma' - Tl_2CdSnSe_4 + \sigma - Tl_2CdSnSe_4$;
- 9 – $\varepsilon + \sigma' - Tl_2CdSnSe_4$; 10 – ε ;
- 11 – $\varepsilon + \sigma - Tl_2CdSnSe_4$;
- 12 – $\sigma - Tl_2CdSnSe_4$;
- 13 – $\sigma - Tl_2CdSnSe_4 + \beta$

Для наступного політермічного перерізу В–С ($\text{Ti}_{1.9}\text{Cd}_{0.05}\text{Se}_{1.00}$ – $\text{Cd}_{0.5}\text{Sn}_{0.95}\text{Se}_{1.95}$) (рис. 3.38), що на концентраційному трикутнику Гібса квазіпотрійної системи Ti_2Se – CdSe – SnSe_2 знаходиться при концентрації 5 мол. % CdSe , ліквідус складається з п'яти областей первинної кристалізації α -, δ -, ε -, η -, γ -твердих розчинів на основі сполук Ti_2Se , Ti_4SnSe_4 , Ti_2SnSe_3 , $\text{Ti}_2\text{Sn}_2\text{Se}_5$ та SnSe_2 [47].

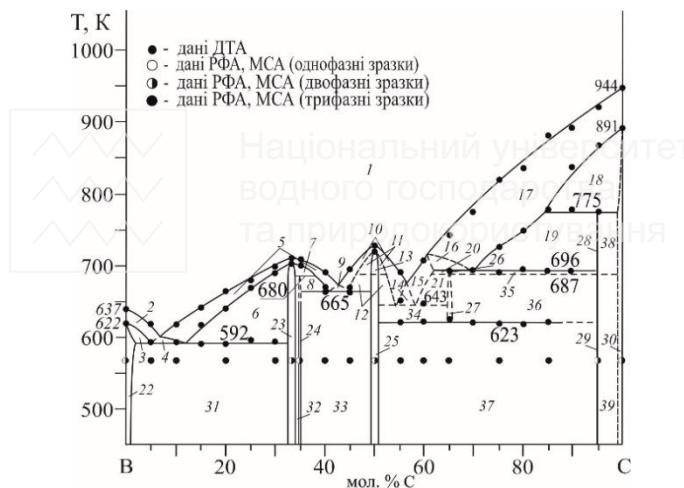


Рис. 3.38. Політермічний переріз В–С

($\text{Ti}_{1.9}\text{Cd}_{0.05}\text{Se}_{1.00}$ – $\text{Cd}_{0.5}\text{Sn}_{0.95}\text{Se}_{1.95}$) [47]:

- 1 – L, 2 – L+ α , 3 – L+ α + β , 4 – L+ α + δ , 5 – L+ δ , 6 – L+ δ + β , 7 – L+ δ + β ,
 8 – L+ δ + σ' , 9 – L+ δ + ε , 10 – L+ ε , 11 – L+ ε + σ' , 12 – L+ ε + σ , 13 – ε + σ' ,
 14 – L+ ε + η , 15 – L+ η , 16 – L+ γ + η , 17 – L+ γ , 18 – L+ γ + β , 19 – L+ σ' + γ ,
 20 – L+ η + σ' , 21 – L+ η + σ , 22 – α + β , 23 – δ + β , 24 – δ + σ , 25 – ε + σ ,
 26 – σ' + η , 27 – σ + η , 28 – γ + σ' , 29 – γ + σ , 30 – β + γ , 31 – α + β + δ ,
 32 – δ + β + σ , 33 – δ + ε + σ , 34 – ε + σ + η , 35 – γ + σ' + η , 36 – γ + σ + η ,
 37 – γ + ε + σ , 38 – γ + σ' + β , 39 – γ + σ + β

Нижче від первинної проходять вторинні кристалізації фаз, що на рисунку зображені в першій половині перерізу до горизонталей при температурах 592 К (α + β , α + δ , β + δ), 680 К (β + δ), 665 К (δ + σ , ε + σ , δ + σ); в другій половині – при

температурах 643 К ($\varepsilon+\sigma$, $\varepsilon+\eta$, $\eta+\sigma$), 696 К ($\eta+\sigma'$, $\gamma+\sigma'$), та 775 К ($\gamma+\beta$). Два поля вторинної кристалізації фаз $\delta+\sigma'$ додаються через характерний поліморфізм тетрарної сполуки $\text{Ti}_2\text{CdSnSe}_4$ [47].

Горизонталі при вищезазначених температурах складають солідус системи та належать потрійним неваріантним процесам E_1 , U_1 , E_2 , E_3 , U_3 та U_2 відповідно. Рівняння для неваріантних процесів, що проходять у квазіпотрійній системі наведено в табл. 3.3.

Також до солідусу системи належать лінії закінчення кристалізації суміші сплавів трьох подвійних евтектик e_1 , e_6 , e_7 та з'єднуючих прямих потрійних перитектик U_1 - U_3 , вище температур протікання цих неваріантних процесів. Нижче солідусу знаходиться вісім областей третинної кристалізації на основі наступних фаз: $\alpha+\beta+\delta$, $\delta+\beta+\sigma$, $\delta+\sigma+\varepsilon$, $\varepsilon+\sigma+\eta$, а також область $\eta+\sigma'+\gamma$, яка при температурі 687 К через поліморфне перетворення тетрарної сполуки $\text{Ti}_2\text{CdSnSe}_4$ переходить в потрійну твердофазну область $\eta+\sigma+\gamma$ та шоста область, що також відповідає третинній кристалізації, а саме $\sigma'+\beta+\gamma$, котра аналогічно до попередньої області при температурі 687 К через поліморфізм перетворюється в область третинної кристалізації з фазовим полем, що має склад $\sigma+\beta+\gamma$. Однак, для тернарної сполуки $\text{Ti}_2\text{Sn}_2\text{Se}_5$ характерний ендотермічний спосіб утворення. Через це, після проведеного експериментального дослідження фазових рівноваг у даній системі було встановлено, що при температурі 623 К твердий розчин на основі тернарної сполуки $\text{Ti}_2\text{Sn}_2\text{Se}_5$ твердофазно розпадається на суміш двох твердих розчинів на основі тернарної сполуки $\varepsilon\text{-Ti}_2\text{SnSe}_3$ та подвійної сполуки $\gamma\text{-SnSe}_2$. Даний неваріантний процес проходить відповідно до наступного рівняння: $\eta \leftrightarrow \varepsilon + \gamma$ [47].

Політермічний переріз A-SnSe_2 ($\text{Ti}_{1.0}\text{Cd}_{0.5}\text{Se}_{1.0}\text{-SnSe}_2$), у якому А – зразок квазіпотрійної системи $\text{Ti}_2\text{Se-SnSe}_2\text{-CdSe}$, що відповідає мольному складу 50 мол. % Ti_2Se / 50 мол. % CdSe , перетинає два квазібінарні перерізи $\text{Ti}_4\text{SnSe}_4\text{-CdSe}$ та $\text{Ti}_2\text{SnSe}_3\text{-CdSe}$ і є двофазною рівновагою в інтервалі 50-100 мол. % SnSe_2 в вищезазначеній квазіпотрійній системі (рис. 3.39) [47].

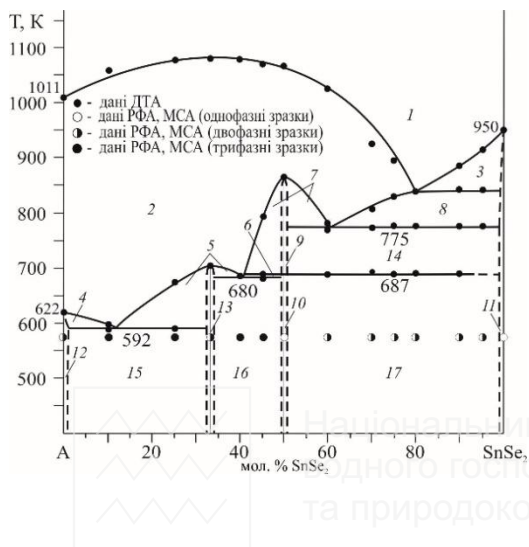


Рис. 3.39.
Політермічний переріз
A-SnSe₂
(A = Tl_{1.0}Cd_{0.5}Se_{1.0})
[47]:
1 – L, 2 – L+β, 3 – L+γ,
4 – L+α+β, 5 – L+δ+β,
6 – L+β+σ, 7 – L+β+σ',
8 – L+β+γ, 9 – σ',
10 – σ, 11 – γ,
12 – α+β,
13 – δ+β, 14 – σ'+γ,
15 – α+β+δ,
16 – δ+σ+β, 17 – σ+γ

Ліквідусом цього перерізу є дві криві, що відповідають початку проходження кристалізації β- та γ-твердих розчинів на основі подвійних сполук CdSe та SnSe₂.

Нижче первинної кристалізації цих фаз проходить вторинна кристалізація: бінарних евтектичних (α+β, β+δ) та перитектичної (β+σ', β+σ) сумішей, що починаються в точках e₁, e₆, p₂ та поле спільної кристалізації β+γ твердих розчинів на основі подвійних сполук CdSe та SnSe₂ відповідно, після їх первинної кристалізації. Солідусом для цього перерізу є горизонталі, нижче яких проходить третинна кристалізація, що представлені на рисунку при температурах 592, 680 K, та відповідають двом потрійним нонваріантним процесам: евтектичному E₁ та перитектичному U₁. Горизонталь при температурі 775 K є з'єднуючою прямою потрійного нонваріантного процесу U₂ (табл. 3.3). Додатково солідусом є криві, що відповідають завершенню кристалізації подвійних евтектик e₁ та e₆ (вище температур нонваріантних процесів E₁ та U₁) та граничного γ-твердого розчину вище температури потрійного перитектичного процесу U₂. Нижче солідусу сплави трифазні: в межах 0–33,3 мол. % SnSe₂ знаходяться α-, β- та δ-

тверді розчини, від 33,3 до 50 мол. % SnSe_2 β -, δ - та σ -тверді розчини. Горизонталь при 687 К відповідає поліморфному переходу тетравної сполуки $\sigma \leftrightarrow \sigma'$ [47].

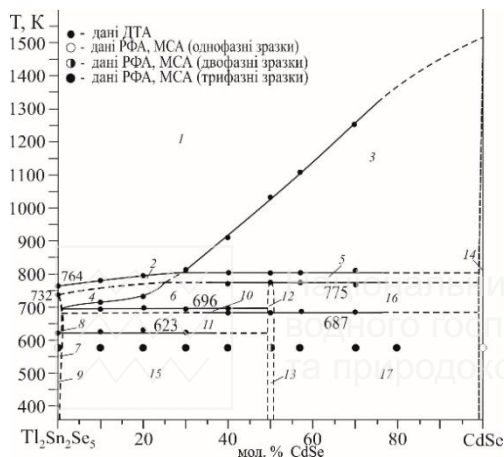


Рис. 3.40.
Політермічний
переріз $\text{Tl}_2\text{Sn}_2\text{Se}_5$ –
 CdSe [47]:
1 – L, 2 – $L + \gamma$,
3 – $L + \beta$, 4 – $L + \eta + \gamma$,
5 – $L + \beta + \gamma$, 6 – $L + \gamma + \sigma'$, 7 – η , 8 – $\eta + \gamma$,
9 – $\varepsilon + \sigma + \gamma$,
10 – $\eta + \gamma + \sigma'$,
11 – $\eta + \gamma + \sigma$,
12 – $\gamma + \sigma'$, 13 – $\gamma + \sigma$,
14 – β , 15 – $\varepsilon + \sigma + \gamma$,
16 – $\beta + \gamma + \sigma'$,
17 – $\beta + \sigma + \gamma$

На рис. 3.40 наведено зображення діаграми стану вертикального перерізу $\text{Tl}_2\text{Sn}_2\text{Se}_5$ – CdSe . Так як потрійна сполука $\text{Tl}_2\text{Sn}_2\text{Se}_5$ утворюється інконгруентно та розкладається твердофазно. У квазіпотрійній системі Tl_2Se – CdSe – SnSe_2 вищенаведений переріз перетинає об'єми кристалізації підсистеми Tl_2SnSe_3 – CdSe – SnSe_2 [47].

Ліквідус перерізу є представлений за допомогою двох кривих первинної кристалізації γ - та β -твердих розчинів на основі сполук SnSe_2 та CdSe , нижче яких вторинно кристалізуються три наступні фазові композиції: $\eta + \gamma$, $\gamma + \sigma'$, $\beta + \gamma$.

Солідусом для цієї діаграми стану є горизонтальні лінії при температурах 696 та 775 К, що належать потрійним перитектичним нонваріантним процесам U_3 та U_2 (див. табл. 3.2). Додатково солідусом у представлений системі є лінії закінчення кристалізації η , $\sigma' + \gamma$ та β твердих розчинів – вище відповідних нонваріантних процесів. Нижче солідусу знаходяться дві трифазні області на основі сумішей $\eta + \sigma' + \gamma$ та $\sigma' + \beta + \gamma$. Ці ділянки є обмеженими та розділеними за допомогою

невеликих одно- та двофазних областей, що є дотичними до них. Ще однією своєрідною особливістю даного перерізу є проходження при температурі 687 К фазового перетворення для тетрарної сполуки $\text{Tl}_2\text{CdSnSe}_4$ та зображення відповідних полів на діаграмі стану. Переріз перетинає три із п'яти підсолідусних полів, до яких додаються ще дві області трифазних рівноваг, що відповідають фазовим сумішам $\eta+\sigma+\gamma$ та $\sigma+\beta+\gamma$. Додатково, в першій половині цього перерізу, в концентраційному інтервалі до 50 мол. % CdSe , як і в попередньому, горизонталь при температурі 623 К відповідає твердофазному розпаду потрійної сполуки $\text{Tl}_2\text{Sn}_2\text{Se}_5$ на дві фази Tl_2SnSe_3 та SnSe_2 . Тому, під однофазним полем, що відповідає η -твердому розчину на основі ендотермічної сполуки $\text{Tl}_2\text{Sn}_2\text{Se}_5$ утворюється двофазне поле, що містить суміш фаз $\varepsilon+\gamma$, а під полем $\eta+\sigma+\gamma$ – поле $\varepsilon+\sigma+\gamma$.

Діаграма стану вертикального політермічного перерізу Tl_4SnSe_4 – $\text{Tl}_2\text{CdSnSe}_4$ (рис. 3.41) належить до перерізів, з неквазібінарним характером проходження фазових рівноваг та є з'єднуючою прямою потрійного перитектичного нонваріантного процесу U_1 , що відповідає схемі $L+\beta \leftrightarrow \delta+\sigma'$ та перетинає поля кристалізації підсистеми Tl_4SnSe_4 – Tl_2SnSe_3 – CdSe [47].

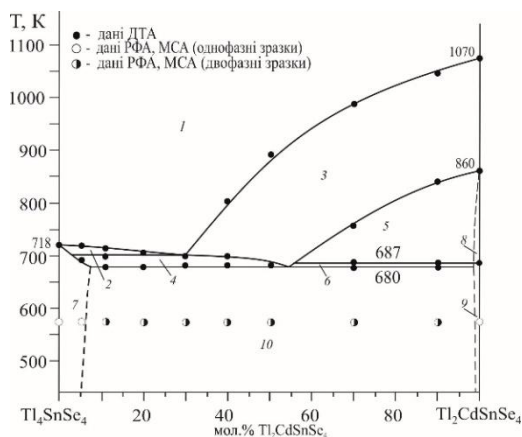


Рис. 3.41. Переріз Tl_4SnSe_4 – $\text{Tl}_2\text{CdSnSe}_4$ [47]:

- 1 – L , 2 – $L+\delta$,
- 3 – $L+\beta$,
- 4 – $L+\delta+\beta$,
- 5 – $L+\sigma'+\beta$,
- 6 – $L+\sigma+\beta$, 7 – δ ,
- 8 – σ' ,
- 9 – σ , 10 – $\delta+\sigma$

Нижче ліквідусу первинно кристалізуються δ - та β - тверді розчини на основі сполук Tl_4SnSe_4 та CdSe . Крім того,

проходить вторинна кристалізація – евтектичної (на основі фаз $\delta+\beta$) та перитектичної (на основі фаз $\beta+\sigma'$, а далі $\beta+\sigma$, що пов'язано з фазовим перетворенням для $\text{Tl}_2\text{CdSnSe}_4$) суміші до температури 680 К, нижче якої зразки є двофазними (на основі $\delta+\sigma$). При температурі 687 К має місце вищезгаданий фазовий перехід тетрафазної сполуки $\text{Tl}_2\text{CdSnSe}_4$.

На основі сполуки Tl_4SnSe_4 в квазіпотрійній системі $\text{Tl}_2\text{Se}-\text{CdSe}-\text{SnSe}_2$ утворюється найбільший у цій системі твердий розчин, який при температурі 570 К складає близько 7 мол. % Tl_4SnSe_4 по цьому перерізу [47].

Політермічний переріз $\text{Tl}_2\text{Se}-\text{Tl}_2\text{CdSnSe}_4$ (рис. 3.42) перетинає квазібінарний переріз $\text{Tl}_4\text{SnSe}_4-\text{CdSe}$ при мольному співвідношенні, що відповідає складу 50 мол. % $\text{Tl}_2\text{CdSnSe}_4$, по обидва від якого нижче від ліквідусу протікає подвійна кристалізація на основі нонваріантних потрійних евтектичного E_1 та перитектичного U_1 процесів).

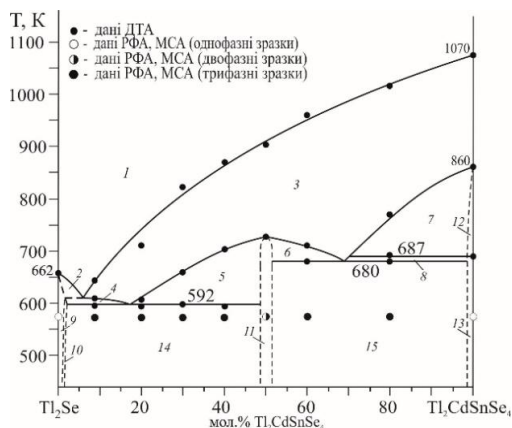


Рис. 3.42.

Політермічний
переріз $\text{Tl}_2\text{Se}-$
 $\text{Tl}_2\text{CdSnSe}_4$ [47]:

- 1 – L, 2 – L + α ,
- 3 – L + β , 4 – L + $\alpha + \beta$,
- 5 – L + $\delta + \beta$,
- 6 – L + $\delta + \beta$,
- 7 – L + $\sigma' + \beta$,
- 8 – L + $\sigma + \beta$, 9 – α ,
- 10 – $\alpha + \beta$, 11 – $\beta + \delta$,
- 12 – σ' ,
- 13 – σ , 14 – $\alpha + \beta + \delta$,
- 15 – $\delta + \beta + \sigma$

Ліквідус перерізу складається з двох областей, які відповідають за початок первинної кристалізації α - та β -твердих розчинів на основі подвійних сполук Tl_2Se і CdSe , нижче яких знаходяться вторинні кристалізації сумішей подвійних сплавів $\alpha+\beta$, $\beta+\delta$ та дві області ($\beta+\sigma'$ і $\beta+\sigma$), що розділені фазовим

перетворенням тетрарної сполуки $\text{Tl}_2\text{CdSnSe}_4$, котрі починають кристалізуватися при температурах утворення евтектичних сплавів e_1 , e_6 та перитектики p_2 [47].

Солідус перерізу представлений горизонталями при температурах, що становлять 592 та 680 К. Ці горизонталі належать потрійним евтектичному E_1 та перитектичному U_1 нонваріантним процесам (див. табл. 3.3). Додатково солідусом є лінії, що відділяють α -, σ' та σ -тверді розчини в інтервалі вище температур цих процесів.

Нижче солідусу закристалізованими є трифазні сплави, розділені двофазним полем вторинної кристалізації евтектичного сплаву $\delta+\beta$ та обмежені α -, $\alpha+\beta$, σ' і σ -твердими розчинами на основі відповідних сполук. Розчинність α - та σ' , σ -твердих розчинів на основі Tl_2Se та $\text{Tl}_2\text{CdSnSe}_4$ є незначна та становить 1–2 мол. % [47].

Діаграма стану вертикального перерізу $\text{Tl}_2\text{Sn}_2\text{Se}_5$ – $\text{Tl}_2\text{CdSnSe}_4$ (рис. 3.43) належить до неквазібінарного типу та знаходиться в тій же підсистемі (Tl_2SnSe_3 – CdSe – SnSe_2), що і попередній вищезгаданий переріз. Нижче подано характеристику фазових рівноваг обговорюваного перерізу.

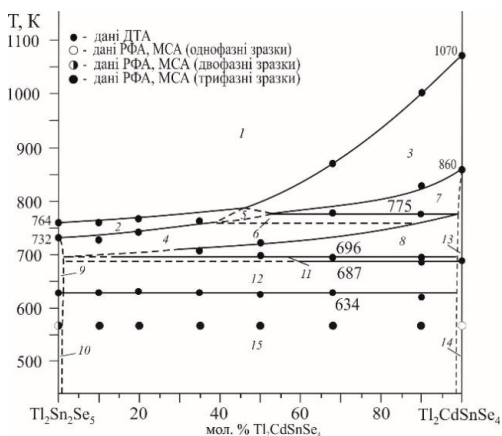


Рис. 3.43.
Політермічний
переріз $\text{Tl}_2\text{Sn}_2\text{Se}_5$ –
 $\text{Tl}_2\text{CdSnSe}_4$ [47]:
1 – L, 2 – L+ γ ,
3 – L+ β , 4 – L+ γ + η ,
5 – L+ γ + β ,
6 – L+ γ + σ' ,
7 – L+ β + σ' ,
8 – L+ η + σ' , 9 – η ,
10 – ε + γ , 11 – η + σ' ,
12 – η + σ , 13 – σ' ,
14 – σ , 15 – ε + γ + σ

Його ліквідус аналогічно до попереднього перерізу показує наявність первинної кристалізації γ - та β -твердих

розчинів на основі подвійних сполук SnSe_2 та CdSe , нижче якої є характерним проходження вторинної кристалізації подвійних перитектичних композицій ($\gamma + \eta$, $\beta + \sigma'$), що беруть свій початок в нонваріантних точках p_1 та p_2 та поле спільної кристалізації $\gamma + \beta$ твердих розчинів, після їх первинної кристалізації. При температурі 687 К проходить фазове перетворення тетравної сполуки, що відповідає схемі $\sigma \leftrightarrow \sigma'$ [47].

Солідус цього перерізу описується горизонталлю при температурі 696 К (відповідає перитектиці U_3 . А сам переріз є з'єднуючою прямою цього потрійного нонваріантного перитектичного процесу), нижче горизонталі сплави належать до двофазних до горизонталі при температурі 623 К, що пов'язана з твердофазним розпадом сполуки $\text{Tl}_2\text{Sn}_2\text{Se}_5$, що проходить згідно реакції $\eta \leftrightarrow \varepsilon + \gamma$. Нижче цієї температури сплави є трифазними [47].

Ізотермічний переріз квазіпотрійної системи $\text{Tl}_2\text{Se}-\text{CdSe}-\text{SnSe}_2$ при температурі 570 К представлено на рис. 3.44.

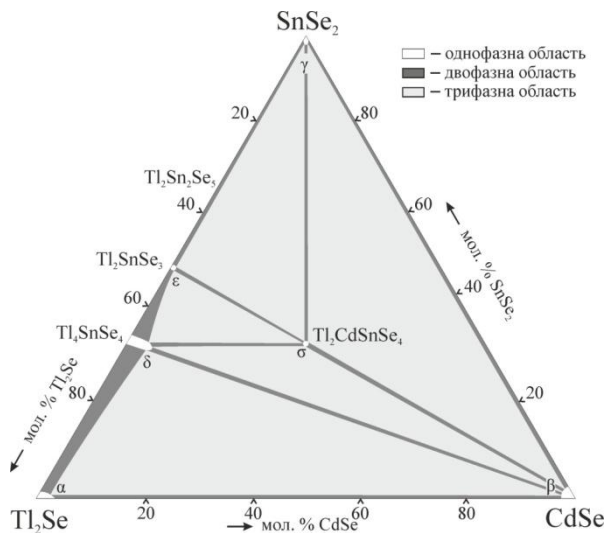


Рис. 3.44.
Ізотермічний
переріз
системи
 $\text{Tl}_2\text{Se}-\text{CdSe}-\text{SnSe}_2$
при 570 К [45]

При дослідженні фазових рівноваг у даній системі було підтверджено утворення при температурі 570 К подвійних та

потрійних сполук: Ti_2Se , CdSe , SnSe_2 , Ti_2SnSe_3 та Ti_4SnSe_4 . Подвійна сполука Ti_2Se кристалізується в ПГ $P4/ncc$ ($a = 0,8619(6)$, $c = 1,2580(1)$ нм); CdSe – у ПГ $P6_3mc$ ($a = 0,42994(2)$, $c = 0,70104(8)$ нм); SnSe_2 – у ПГ $P-3m1$ ($a = 0,3815(2)$, $c = 0,6139(4)$ нм); Ti_4SnSe_4 – у ПГ $P2_1/c$ ($a = 0,8481(2)$, $b = 0,8401(4)$, $c = 1,5808(1)$ нм, $\beta = 102,51^\circ$); Ti_2SnSe_3 – у ПГ $Pnam$ ($a = 0,8049(1)$, $b = 0,8173(2)$, $c = 2,1279(1)$ нм), що добре узгоджується з наведеними у літературі джерелами [40; 27; 49; 50].

Встановлено утворення у системі нової тетрарної сполуки, склад якої відповідає формулі $\text{Ti}_2\text{CdSnSe}_4$. Ця сполука формується на квазібінарному перерізі $\text{Ti}_2\text{SnSe}_3\text{--CdSe}$ при мольному співвідношенні компонентів 1:1. Для неї характерний інконгруентний тип плавлення при температурі 860 К, як є представлено на рис. 3.37.

Два квазібінарні перерізи ($\text{Ti}_4\text{SnSe}_4\text{--CdSe}$ та $\text{Ti}_2\text{SnSe}_3\text{--CdSe}$) триангулюють досліджувану квазіпотрійну систему на три відповідні підсистеми: $\text{Ti}_2\text{Se--CdSe--Ti}_4\text{SnSe}_4$, $\text{Ti}_4\text{SnSe}_4\text{--CdSe--Ti}_2\text{SnSe}_3$ та $\text{Ti}_2\text{SnSe}_3\text{--CdSe--SnSe}_2$ [47].

Ізотермічний переріз системи $\text{Ti}_2\text{Se--CdSe--SnSe}_2$ характеризується наявністю шести однофазних полів. Вони відносяться до α , β , γ , δ , ε , σ -твердих розчинів на основі сполук Ti_2Se , CdSe , SnSe_2 , Ti_4SnSe_4 , Ti_2SnSe_3 та $\text{Ti}_2\text{CdSnSe}_4$, що є розділені за допомогою десяти двофазних ($\alpha\text{--Ti}_2\text{Se--}\beta\text{--CdSe}$, $\alpha\text{--Ti}_2\text{Se--}\delta\text{--Ti}_4\text{SnSe}_4$, $\delta\text{--Ti}_4\text{SnSe}_4\text{--}\varepsilon\text{--Ti}_2\text{SnSe}_3$, $\varepsilon\text{--Ti}_2\text{SnSe}_3\text{--}\gamma\text{--SnSe}_2$, $\gamma\text{--SnSe}_2\text{--}\beta\text{--CdSe}$, $\delta\text{--Ti}_4\text{SnSe}_4\text{--}\beta\text{--CdSe}$, $\delta\text{--Ti}_4\text{SnSe}_4\text{--}\sigma\text{--Ti}_2\text{CdSnSe}_4$, $\varepsilon\text{--Ti}_2\text{SnSe}_3\text{--}\sigma\text{--Ti}_2\text{CdSnSe}_4$, $\sigma\text{--Ti}_2\text{CdSnSe}_4\text{--}\beta\text{--CdSe}$, $\gamma\text{--SnSe}_2\text{--}\sigma\text{--Ti}_2\text{CdSnSe}_4$) та п'яти трифазних ($\alpha\text{--Ti}_2\text{Se--}\beta\text{--CdSe--}\delta\text{--Ti}_4\text{SnSe}_4$, $\delta\text{--Ti}_4\text{SnSe}_4\text{--}\beta\text{--CdSe--}\sigma\text{--Ti}_2\text{CdSnSe}_4$, $\delta\text{--Ti}_4\text{SnSe}_4\text{--}\sigma\text{--Ti}_2\text{CdSnSe}_4\text{--}\varepsilon\text{--Ti}_2\text{SnSe}_3$, $\varepsilon\text{--Ti}_2\text{SnSe}_3\text{--}\sigma\text{--Ti}_2\text{CdSnSe}_4\text{--}\gamma\text{--SnSe}_2$, $\gamma\text{--SnSe}_2\text{--}\sigma\text{--Ti}_2\text{CdSnSe}_4\text{--}\beta\text{--CdSe}$) полів [48].

Розчинність на основі потрійної сполуки Ti_4SnSe_4 складає 7 мол. % CdSe вздовж перерізу $\text{Ti}_4\text{SnSe}_4\text{--CdSe}$, на основі подвійної сполуки Ti_2Se – до 3 мол. % вздовж квазібінарного перерізу $\text{Ti}_2\text{Se--CdSe}$, для CdSe – 3 мол. % вздовж перерізів $\text{Ti}_2\text{Se--CdSe}$, $\text{Ti}_4\text{SnSe}_4\text{--CdSe}$ та $\text{Ti}_2\text{SnSe}_3\text{--CdSe}$, на основі інших сполук – менше 3 мол. % [19; 48].

Побудована **поверхня ліквідусу** квазіпотрійної системи $\text{Tl}_2\text{Se}-\text{CdSe}-\text{SnSe}_2$ (рис. 3.45).

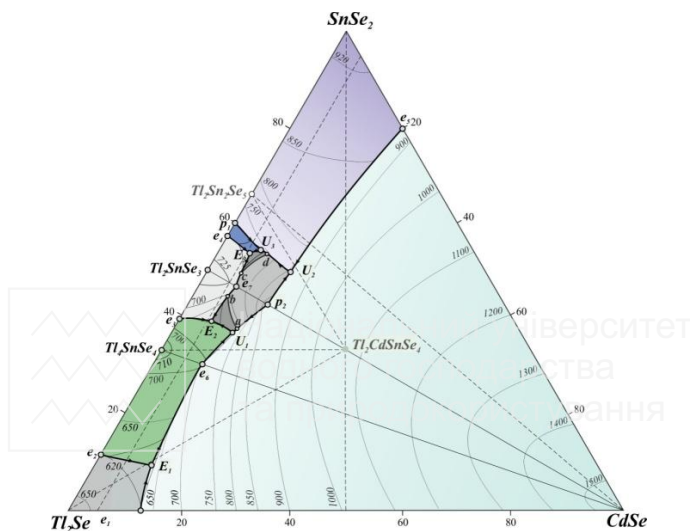


Рис. 3.45. Поверхня ліквідусу системи $\text{Tl}_2\text{Se}-\text{CdSe}-\text{SnSe}_2$ [47]

Побудована за даними досліджень вищепредставлених дев'яти політермічних перерізів ($\text{Tl}_2\text{Se}-\text{CdSe}$, $\text{Tl}_4\text{SnSe}_4-\text{CdSe}$, $\text{Tl}_2\text{SnSe}_3-\text{CdSe}$, $\text{Tl}_{1.0}\text{Cd}_{0.5}\text{Se}_{1.0}-\text{SnSe}_2$, $(\text{Tl}_{1.9}\text{Cd}_{0.05}\text{Se}_{1.00}-\text{Cd}_{0.5}\text{Sn}_{0.95}\text{Se}_{1.95})$, $\text{Tl}_4\text{SnSe}_4-\text{Tl}_2\text{CdSnSe}_4$, $\text{Tl}_2\text{Sn}_2\text{Se}_5-\text{CdSe}$, $\text{Tl}_2\text{Sn}_2\text{Se}_5-\text{Tl}_2\text{CdSnSe}_4$ та $\text{Tl}_2\text{Se}-\text{Tl}_2\text{CdSnSe}_4$) та за літературними даними [52–54] по обмежуючих діаграмах стану досліджуваної квазіпотрійної системи.

Проекція поверхні ліквідусу системи $\text{Tl}_2\text{Se}-\text{CdSe}-\text{SnSe}_2$ складається із дев'яти полів первинної кристалізації фаз: α -, β -, γ -, δ -, ε -, η -, σ' -твердих розчинів на основі сполук Tl_2Se , CdSe , SnSe_2 , Tl_4SnSe_4 , Tl_2SnSe_3 та НТ і ВТ модифікацій $\text{Tl}_2\text{CdSnSe}_4$. Поля первинної кристалізації НТ і ВТ модифікацій $\text{Tl}_2\text{CdSnSe}_4$ є поділеними квазіподвійним перерізом $\text{Tl}_2\text{SnSe}_3-\text{CdSe}$ та розташовані по обидва боки від нього. В квазіпотрійній системі ці поля розділені 21 моноваріантними кривими та 19

нонваріантними точками (табл. 3.3). У табл. 3.3 не наведено нонваріантні процеси, що пов'язані з фазовим перетворенням тетрарної фази $\text{Tl}_2\text{CdSnSe}_4$, які на рис. 3.45 зображені за допомогою характерних ізотерм, позначених, як a - b , c - d при температурі 687 К [47].

Таблиця 3.3
Нонваріантні точки та їх склади у системі $\text{Tl}_2\text{Se}-\text{CdSe}-\text{SnSe}_2$ [47]

№ з/п	Нонв. точка	Нонваріантний процес	Т, К	Склад, мол. % $\text{Tl}_2\text{Se}/\text{CdSe}/\text{SnSe}_2$		
1	p_1	$Lp_1 + \gamma\text{-SnSe}_2 \leftrightarrow \eta\text{-Tl}_2\text{Sn}_2\text{Se}_5$	732	40	-	60
2	p_2	$Lp_2 + \beta\text{-CdSe} \leftrightarrow \sigma'\text{-Tl}_2\text{CdSnSe}_4$	860	42	14,5	43,5
3	e_1	$Le_1 \leftrightarrow \alpha\text{-Tl}_2\text{Se} + \beta\text{-CdSe}$	622	13	87	-
4	e_2	$Le_2 \leftrightarrow \alpha\text{-Tl}_2\text{Se} + \delta\text{-Tl}_4\text{SnSe}_4$	633	88	-	12
5	e_3	$Le_3 \leftrightarrow \delta\text{-Tl}_4\text{SnSe}_4 + \varepsilon\text{-Tl}_2\text{SnSe}_3$	693	61	-	39
6	e_4	$Le_4 \leftrightarrow \varepsilon\text{-Tl}_2\text{SnSe}_3 + \eta\text{-Tl}_2\text{Sn}_2\text{Se}_5$	694	42	-	58
7	e_5	$Le_5 \leftrightarrow \gamma\text{-SnSe}_2 + \beta\text{-CdSe}$	891	-	20	80
8	e_6	$Le_6 \leftrightarrow \delta\text{-Tl}_4\text{SnSe}_4 + \beta\text{-CdSe}$	703	60,5	9	30,5
9	e_7	$Le_7 \leftrightarrow \varepsilon\text{-Tl}_2\text{SnSe}_3 + \sigma'\text{-Tl}_2\text{CdSnSe}_4$	720	46	7	47
10	U_1	$L_{U1} + \beta\text{-CdSe} \leftrightarrow \delta\text{-Tl}_4\text{SnSe}_4 + \sigma\text{-Tl}_2\text{CdSnSe}_4$	680	52	11	37
11	U_2	$L_{U2} + \beta\text{-CdSe} \leftrightarrow \sigma'\text{-Tl}_2\text{CdSnSe}_4 + \gamma\text{-SnSe}_2$	775	35	15	50
12	U_3	$L_{U3} + \gamma\text{-SnSe}_2 \leftrightarrow \eta\text{-Tl}_2\text{Sn}_2\text{Se}_5 + \sigma'\text{-Tl}_2\text{CdSnSe}_4$	696	37	8	55
13	E_1	$Le_1 \leftrightarrow \alpha\text{-Tl}_2\text{Se} + \beta\text{-CdSe} + \delta\text{-Tl}_4\text{SnSe}_4$	592	84	7	9
14	E_2	$Le_2 \leftrightarrow \delta\text{-Tl}_4\text{SnSe}_4 + \varepsilon\text{-Tl}_2\text{SnSe}_3 + \sigma\text{-Tl}_2\text{CdSnSe}_4$	665	55	6	39
15	E_3	$Le_3 \leftrightarrow \varepsilon\text{-Tl}_2\text{SnSe}_3 + \gamma\text{-SnSe}_2 + \beta\text{-CdSe}$	643	40	6	54

Три підсистеми: $\text{Tl}_2\text{Se}-\text{CdSe}-\text{Tl}_4\text{SnSe}_4$, $\text{Tl}_4\text{SnSe}_4-\text{CdSe}-\text{Tl}_2\text{SnSe}_3$ та $\text{Tl}_2\text{SnSe}_3-\text{CdSe}-\text{SnSe}_2$, що утворюються після триангуляції квазібінарними перерізами $\text{Tl}_4\text{SnSe}_4-\text{CdSe}$ та

Tl_2SnSe_3 – CdSe представлені у вигляді просторових діаграм стану на рис. 3.46–3.48 [47].

В підсистемі **Tl_2Se – CdSe – Tl_4SnSe_4** ліквідус описаний полями (рис. 3.46), що відповідають первинній кристалізації твердих розчинів на основі наступних сполук: Tl_2Se ($\text{Tl}_2\text{Se}-e_1-E_1-e_2-\text{Tl}_2\text{Se}$), CdSe ($\text{CdSe}-e_1-E_1-e_6-\text{CdSe}$) та Tl_4SnSe_4 ($\text{Tl}_4\text{SnSe}_4-e_2-E_1-e_6-\text{Tl}_4\text{SnSe}_4$) [47].

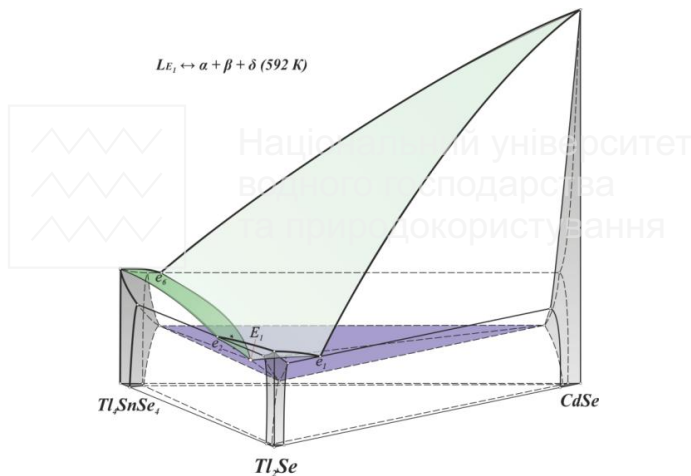


Рис. 3. 46. Просторова діаграма стану підсистеми Tl_2Se – CdSe – Tl_4SnSe_4 [47]

Однофазні об'єми у цій просторовій діаграмі, що відповідають граничним α -, β - та δ -твердим розчинам, виділені темним сірим кольором.

Нижче первинної проходить вторинна кристалізація сплавів, що починається з бінарних евтектичних точок e_1 , e_2 , e_6 відповідних обмежуючих систем і завершується потрібним евтектичним нонваріантним процесом при температурі 592 K ($L \leftrightarrow \alpha + \beta + \delta$) [47].

В підсистемі **Tl_4SnSe_4 – CdSe – Tl_2SnSe_3** (рис. 3.47) є п'ять полів первинної кристалізації. Вони представлені твердими розчинами на основі сполук: Tl_4SnSe_4 ($\text{Tl}_4\text{SnSe}_4-e_3-E_2-e_6-$

Tl_4SnSe_4), $CdSe$ ($CdSe-e_6-U_1-p_2-CdSe$), Tl_2SnSe_3 ($Tl_2SnSe_3-e_3-E_2-e_7-Tl_2SnSe_3$) та $Tl_2CdSnSe_4$. Поле кристалізації тетраарної фази $Tl_2CdSnSe_4$ розділене ізотермою $a-b$, яка відповідає фазовому переходу цієї сполуки та описується наступними кривими p_2-a - $b-e_7$ - p_2 та $a-U_1-E_2-b-a$ [47].

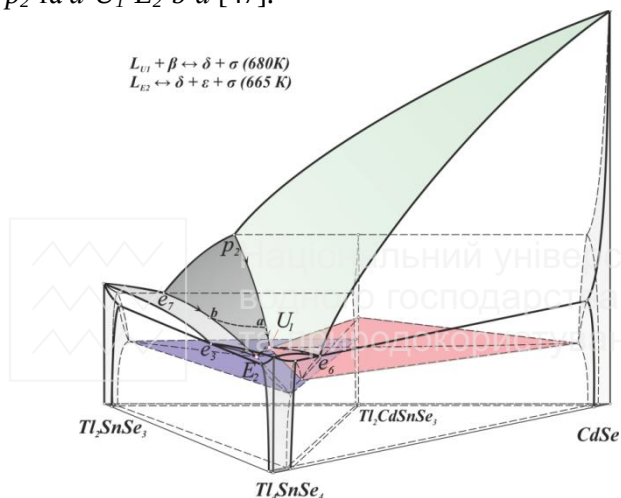


Рис. 3.47. Просторова діаграма стану підсистеми Tl_4SnSe_4 – $CdSe$ – Tl_2SnSe_3 [47]

Об'єми сплавів, що відповідають граничним δ -, β -, ϵ - та σ -твердим розчинам, на відповідній просторовій діаграмі стану розташовані по вершинах та зображені за допомогою світло сірого кольору.

Моноваріантні криві, що відповідають за початок вторинної кристалізації Sn-вмісних сплавів, беруть свій початок з перитектичної точки p_2 , та трьох евтектичних точок, позначених e_1 , e_2 , e_6 відповідно.

Вони ж закінчують кристалізуватися (p_2 та e_6) в потрібній перитектичній неваріантній точці U_1 , у якій проходить неваріантний процес, що відповідає рівнянню $L+\beta\leftrightarrow\delta+\sigma$, а далі в евтектичній E_2 , куди сходяться потрібна U_1 і подвійні неваріантні точки e_3 та e_7 , згідно з реакцією: $L\leftrightarrow\delta+\epsilon+\sigma$ [47].

Ліквідус підсистеми **Tl₂SnSe₃–CdSe–SnSe₂** (рис. 3.48) описується п'ятьма полями первинної кристалізації твердих розчинів на основі: Tl₂SnSe₃ (поле Tl₂SnSe₃-e₄-U₃-e₆-Tl₂SnSe₃), Tl₂Sn₂Se₅ (поле p₁-e₄-E₃-U₃-p₁), SnSe₂ (поле SnSe₂-e₅-U₂-U₃-p₁-SnSe₂), CdSe (поле CdSe-e₅-U₂-p₂-CdSe) та Tl₂CdSnSe₄ (два поля, що розділяються ізотермою c-d: p₂-U₂-d-c-e₇-p₂, c-d-U₃-E₃-c) [47].

Об'єми граничних δ-, β- γ- та σ-твердих розчинів виділені за допомогою сірого кольору. На рис. 3.48 вони розташовані в зонах, що відповідають об'ємам, що росташовані по вершинах потрійної діаграми стану. Нижче первинної проходить вторинна кристалізація, яка відповідає за дві перитектики, котрі позначені як p₁ і p₂ та трьох евтектик, позначених як e₅, e₄ та e₇, а також поля спільної вторинної кристалізації частини рідини від перитектичних неваріантних процесів U₂ та U₃ [47].

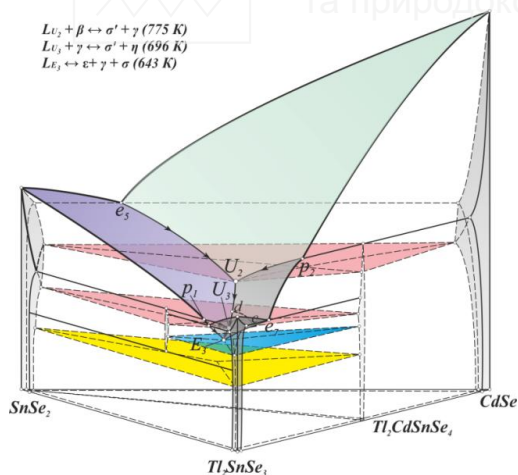


Рис. 3.48. Просторова діаграма стану підсистеми Tl₂SnSe₃–CdSe–SnSe₂ [47]

Отже, для цієї підсистеми є характерні два перитектичні U₂ (L+β↔σ'+γ) та U₃ (L+γ↔η+σ') та евтектичний E₃ (L↔ε+η+σ) неваріантні процеси, що представлені в просторі діаграми кольоровими неваріантними горизонтальними площинами. Через твердофазний розпад потрійної сполуки Tl₂Sn₂Se₅ (η↔ε+γ) при температурі 623 К зафіксовано існування ще однієї площини, нижче якої у рівновазі перебувають три ε-, σ- та γ-

тверді розчини на основі сполук Tl_2SnSe_3 , $\text{Tl}_2\text{CdSnSe}_4$ та SnSe_2 відповідно [47].

3.3.6. Система $\text{Tl}_2\text{Te}-\text{CdTe}-\text{SiTe}_2$

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

Результати рентгенофазового аналізу квазіпотрійної системи $\text{Tl}_2\text{SiTe}_3-\text{CdTe}$ при температурі 520 К є представлені відповідно на рис. 3.49.

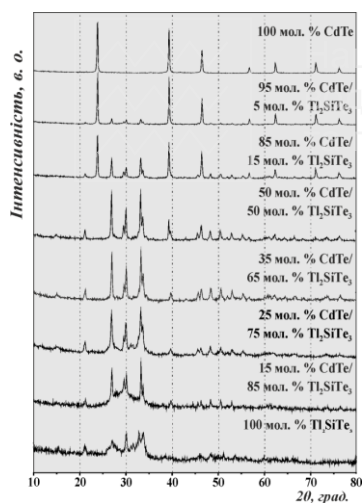


Рис. 3.49. Дифрактограми зразків системи $\text{Tl}_2\text{SiTe}_3-\text{CdTe}$ [51]

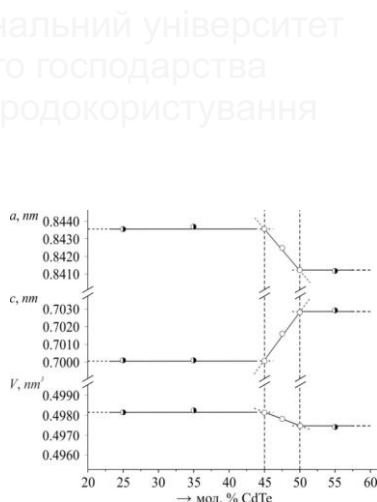


Рис. 3.50. Зміна параметрів ґратки зразків системи $\text{Tl}_2\text{SiTe}_3-\text{CdTe}$ [52]

Побудовано діаграму стану системи $\text{Tl}_2\text{SiTe}_3-\text{CdTe}$ (рис. 3.51). Дана система є вертикальним квазібінарним перерізом у квазіпотрійній системі $\text{Tl}_2\text{Te}-\text{CdTe}-\text{SiTe}_2$ з ліквідусом, що представлений трьома кривими первинної кристалізації: ВТМ- Tl_2SiTe_3 , ВТМ та НТМ для α -та β -твердих розчинів на основі $\text{Tl}_2\text{CdSiTe}_4$ та незначного γ -твердого розчину

на основі CdTe. Фазовий перехід потрійної сполуки BTM- Ti_2SiTe_3 Мольний склад перитектичної точки визначений екстраполяцією трьох ліній до точки їх перетину і становить 32 мол. % CdTe. Перитектична горизонталь в цій системі знаходиться при температурі 826 К, що характеризується проходженням відповідного процесу згідно наступного рівняння реакції: $L + \gamma \leftrightarrow \alpha$ [52].

В цій системі проходить евтектична рівновага при температурі 602 К. Склад евтектичної точки становить 10 мол. % CdTe. Для цього перерізу характерне утворення твердого розчину на основі тетрарної сполуки $\text{Ti}_2\text{CdSiTe}_4$ протяжністю, що змінює свій склад в наступних інтервалах концентрацій $\text{Ti}_{2+x}\text{Cd}_{1-1.5x}\text{Si}_{1+x/2}\text{Te}_4$, де $x = 0.1$. Це становить 45–50 мол. % $\text{Ti}_2\text{CdSiTe}_4$.

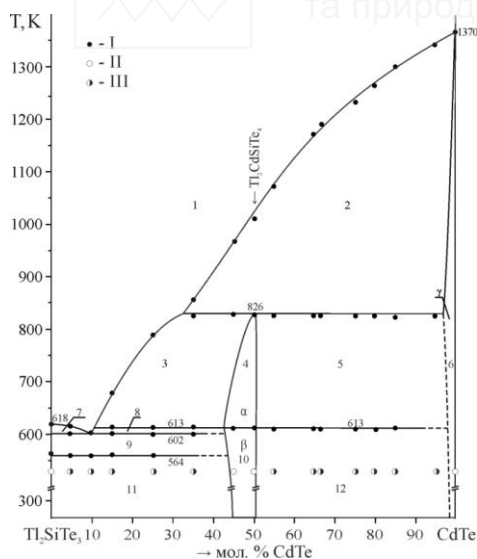


Рис. 3.51. Діаграма стану системи Ti_2SiTe_3 –CdTe [52]

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

- 1 – L; 2 – $L + \gamma$; 3 – $L + \alpha$;
- 4 – α ; 5 – $\alpha + \gamma$; 6 – γ ;
- 7 – $L + \text{BTM} - \text{Ti}_2\text{SiTe}_3$;
- 8 – $L + \beta$; 9 – $\text{BTM} - \text{Ti}_2\text{SiTe}_3 + \beta$; 10 – β ;
- 11 – $\text{HTM} - \text{Ti}_2\text{SiTe}_3 + \beta$;
- 12 – $\beta + \gamma$

При температурі 613 К проходить поліморфне перетворення, що відповідає неваріантному переходу твердого розчину на основі тетрарної сполуки $\text{Ti}_2\text{CdSiTe}_4$ ($\alpha \leftrightarrow \beta$). Протікання наступного фазового переходу у цій системі – на основі потрійної сполуки Ti_2SiTe_3 ($\text{BTM} \leftrightarrow \text{HTM}$) протікає при температурі 564 К [52].

3.4. Системи $\text{Tl}_2\text{X}-\text{HgX}-\text{D}^{\text{IV}}\text{X}_2$ ($\text{D}^{\text{IV}} - \text{Si, Ge, Sn; X} - \text{S, Se, Te}$)

За результатами дослідження зразків квазіпотрійних халькогенідних систем $\text{Tl}_2\text{X}-\text{HgX}-\{\text{Si, Ge, Sn}\}\text{X}_2$ при температурі 520 К [53–59] побудовані ізотермічні перетини діаграм стану та деякі політермічні перетини (в основному діаграми стану квазіподвійних систем $\text{Tl}_2\text{D}^{\text{IV}}\text{X}_3-\text{HgX}$).

3.4.1. Ізотермічні перетини систем $\text{Tl}_2\text{X}-\text{HgX}-\text{D}^{\text{IV}}\text{X}_2$ ($\text{D}^{\text{IV}} - \text{Si, Ge, Sn; X} - \text{S, Se}$)

У системах $\text{Tl}_2\text{X}-\text{HgX}-\{\text{Si, Ge}\}\text{X}_2$ виявлено існування двох нових тетрарних сполук при різних мольних складах. Одна з них, що відповідає складу $\text{Tl}_2\text{Hg}\{\text{Si, Ge}\}\text{X}_4$, утворюється при еквімолярному співвідношенні бінарних халькогенідів. Другого типу сполука формується у сульфуровмісній системі та відповідають складові $\text{Tl}_2\text{Hg}\{\text{Si, Ge}\}_3\text{S}_8$, а в селеновмісній – $\text{Tl}_2\text{Hg}\{\text{Si, Ge}\}_2\text{Se}_6$ (рис. 3.52) [53–55].

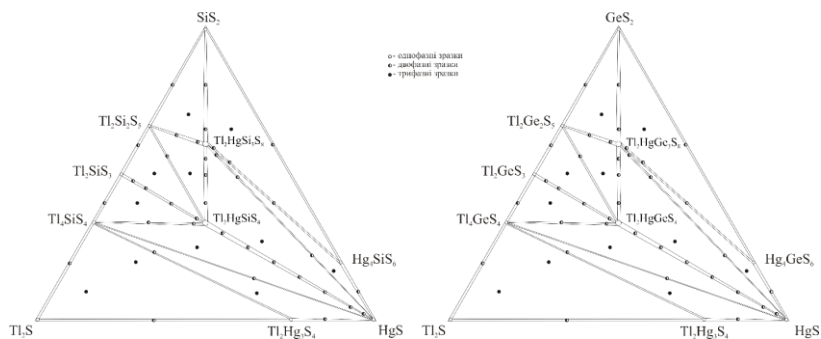


Рис. 3.52. Хімічний, фазовий склад зразків та ізотермічні перетини квазіпотрійних систем $\text{Tl}_2\text{S}-\text{HgS}-\{\text{Si, Ge}\}\text{S}_2$ при 520 К [55]

Концентраційні трикутники квазіпотрійних систем $\text{Tl}_2\text{S}-\text{HgS}-\{\text{Si, Ge}\}\text{S}_2$ при температурі 520 К (рис. 3.48) містять десять однофазних полів на основі бінарних, тернарних та тетрарних сполук. Дев'ятнадцять двофазних рівноваг системи обмежуються десятима полями спільної кристалізації трьох фаз.

Аналогічною виявилась кількість полів при температурі **520 K** і в селенідних квазіпотрійних системах **Tl₂Se–HgSe–{Si, Ge}Se₂**: десять однофазних полів на основі бінарних, тернарних та тетрарних сполук; дев'ятнадцять двофазних рівноваг системи, що є обмежені за допомогою десяти трифазних полів спільної кристалізації складових фаз квазіпотрійної системи (рис. 3.53).

Рентгенівським методом порошку було розшифровано кристалічні структури для двох ізоструктурних тетрарних сполук Tl₂Hg{Si, Ge}Se₄, що належать до тетрагональної сингонії та кристалізуються у *III I-42m*.

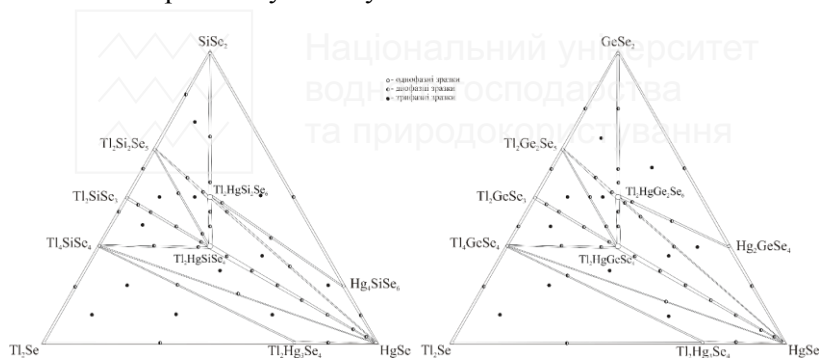


Рис. 3.53. Хімічний та фазовий склади сплавів, ізотермічні перерізи систем Tl₂Se–HgSe–{Si, Ge}Se₂ при 520 K [53–55]

Характер фізико-хімічної взаємодії компонентів у квазіпотрійних системах **Tl₂X–HgX–SnX₂**, результати яких представлені ізотермічними перетинами при температурі 520 K на рис. 3.54, відрізняється від вищенаведених. На відміну від попередніх випадків, у всіх досліджуваних станумовмісних квазіпотрійних системах при температурі відпалу було знайдено по одній тетрарній сполуці еквімолярного складу, що відповідає формулі Tl₂HgSnX₄. Однофазні поля в цих системах існують на основі бінарних, тернарних і тетрарних халькогенідних сполук. Двофазні рівноваги поділяють концентраційні трикутники Гібса на сім трифазних областей [56–59].

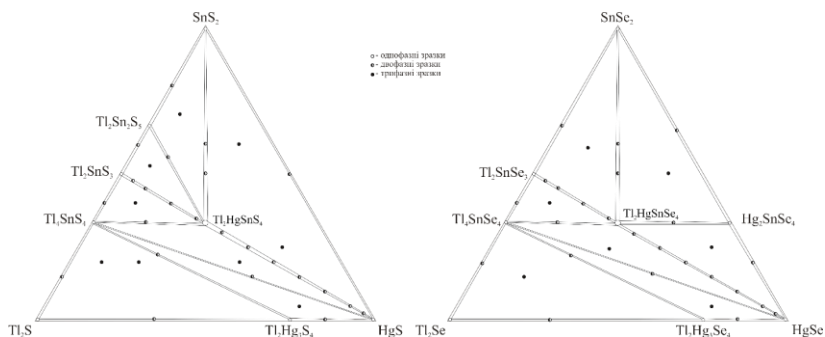


Рис. 3.54. Хімічний та фазовий склади сплавів, ізотермічні перерізи систем $Tl_2X-HgX-SnX_2$ при 520 К [55–57]

Кристалічну структуру еквімолярних станумовмісних сполук $Tl_2HgSnS(Se)_4$ вивчено методом порошку та встановлено їх приналежність до нецентросиметричної тетрагональної сингонії (ПГ $I-42m$) [55].

3.4.2. Квазібінарні системи Tl_2SiX_3-HgX ($X - S, Se, Te$)

У силіцієвмісних квазіпотрійних системах $Tl_2X-HgX-SiX_2$ на квазібінарних перерізах Tl_2SiS_3-HgS та Tl_2SiSe_3-HgSe при однаковому мольному співвідношенні вихідних компонентів утворюються дві тетрарні фази. Сполука Tl_2HgSiS_4 утворюється згідно з перитектичним процесом, що відповідає неваріантній реакції $L + \beta-HgS \leftrightarrow \gamma-Tl_2HgSiS_4$ при температурі 654 К. Інша тетрарна сполука мольного складу $Tl_2HgSiSe_4$, утворення якої також відповідає проходженню відповідного неваріантного перитектичного процесу, утворюється згідно з неваріантною реакцією $L + HgSe \leftrightarrow Tl_2HgSiSe_4$ при 703 К відповідно (рис. 3.55). Обидві системи є подібними за характером взаємодії компонентів у них. Однак для порівняння, сульфідна квазіподвійна система ускладнена поліморфним перетворенням тетрарної сполуки $\gamma-Tl_2HgSiS_4 \leftrightarrow \gamma'-Tl_2HgSiS_4$ при температурі 585 К, а також поліморфним фазовим перетворенням на основі неваріантного процесу $\beta-HgS \leftrightarrow \beta'-HgS$ при температурі 618 К (рис. 3.55, а) [55].

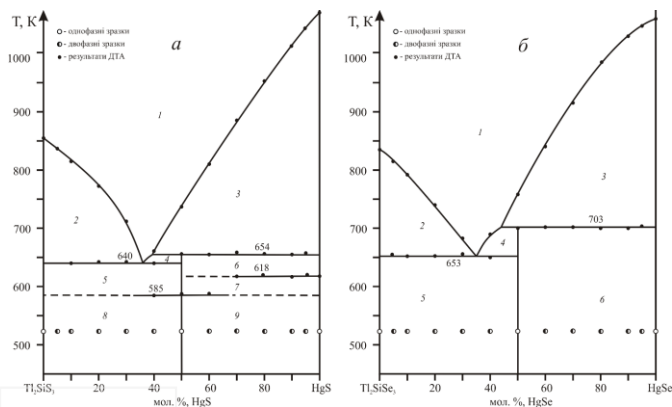


Рис. 3.55. Діаграми стану систем $\text{Tl}_2\text{SiS}_3\text{--HgS}$ (а) та $\text{Tl}_2\text{SiSe}_3\text{--HgSe}$ (б) [55]:

- (а): 1 – L, 2 – L + Tl_2SiS_3 , 3 – L + $\beta\text{-HgS}$, 4 – L + $\gamma\text{-Tl}_2\text{HgSiS}_4$, 5 – $\text{Tl}_2\text{SiS}_3 + \gamma\text{-Tl}_2\text{HgSiS}_4$, 6 – $\gamma\text{-Tl}_2\text{HgSiS}_4 + \beta\text{-HgS}$, 7 – $\gamma\text{-Tl}_2\text{HgSiS}_4 + \beta'\text{-HgS}$, 8 – $\text{Tl}_2\text{SiS}_3 + \gamma'\text{-Tl}_2\text{HgSiS}_4$, 9 – $\gamma'\text{-Tl}_2\text{HgSiS}_4 + \beta'\text{-HgS}$;
 (б): 1 – L, 2 – L + Tl_2SiSe_3 , 3 – L + HgSe , 4 – L + $\text{Tl}_2\text{HgSiSe}_4$, 5 – $\text{Tl}_2\text{SiSe}_3 + \text{Tl}_2\text{HgSiSe}_4$, 6 – $\text{Tl}_2\text{HgSiSe}_4 + \text{HgSe}$

На діаграмах стану мають місце евтектичні процеси, що мають координати неваріантних точок, які відповідають значенням 36 мол. % HgS , 640 К та 35 мол. % HgSe , 653 К. Саме у цих точках протікають неваріантні евтектичні реакції $L \leftrightarrow \alpha + \gamma\text{-Tl}_2\text{HgSiS}_4$ та $L \leftrightarrow \alpha + \text{Tl}_2\text{HgSiSe}_4$, а також перитектичні процеси, яким відповідають координати неваріантних точок, що становлять 40 мол. % HgS , 654 К ($L + \beta\text{-HgS} \leftrightarrow \gamma\text{-Tl}_2\text{HgSiS}_4$) та 45 мол. % HgSe , 703 К ($L + \text{HgSe} \leftrightarrow \text{Tl}_2\text{HgSiSe}_4$). Ліквідуси систем складаються із трьох областей первинної кристалізації на основі: потрійної Tl_2SiX_3 , подвійної HgX , а також тетрарної $\gamma\text{-Tl}_2\text{HgSiS}_4$ ($\text{Tl}_2\text{HgSiSe}_4$) сполук відповідно [55].

Досліджено фазові рівноваги по перерізу **$\text{Tl}_2\text{SiTe}_3\text{--HgTe}$** , який є квазібінарним у системі $\text{Tl}_2\text{Te--HgTe--SiTe}_2$. Результати рентгенофазового аналізу з вивчення рівноваг для зразків цієї системи представлені на рис. 3.56 [60].

Встановлено існування γ -твердого розчину на основі тетрарної фази $\text{Tl}_2\text{HgSiTe}_4$, протяжність якого змінюється в

діапазоні концентрацій $Tl_{2+x}Hg_{1-1.5x}Si_{1+x/2}Te_4$, де $x=0.1$. Розчинність на основі вихідних компонентів системи становить менше 3 мол. %. Графічне представлення зміни параметрів кристалічної ґратки твердого розчину на основі вище представленої тетрарної сполуки зображено на рис. 3.57 [60].

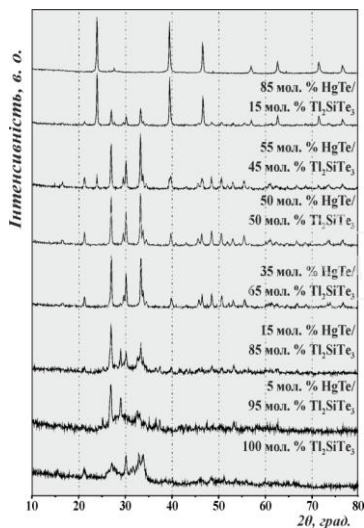


Рис. 3.56. Дифрактограми зразків системи Tl_2SiTe_3 – $HgTe$ [60]

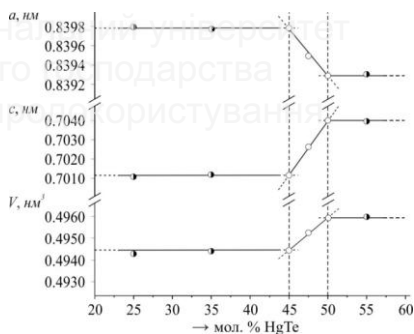


Рис. 3.57. Зміна параметрів ґратки зразків системи Tl_2SiTe_3 – $HgTe$ [60]

Побудовано діаграму стану квазіподвійної системи Tl_2SiTe_3 – $HgTe$, що є представлена на рис. 3.58. Для її побудови було проведено диференційно-термічний та рентгено-фазовий аналізи для 14-ти обраних зразків системи. Як уже зазначалось, ця система належить до квазібінарних, а її ліквідус представлений трьома кривими первинної кристалізації фаз компонентів на основі сполук BTM – Tl_2SiTe_3 , α – $Tl_2CdSiTe_4$ та подвійної сполуки β – $HgTe$. Твердий розчин на основі тетрарної фази α – $Tl_2HgSiTe_4$ утворюється згідно з інконгруентним механізмом при температурі перебігу перитектичного процесу, що становить 738 К. При цій температурі проходить рівноважний нонваріантний процес утворення фази змінного

складу на основі тетрарної сполуки, що відповідає рівнянню: $L + \text{HgTe} \leftrightarrow \alpha\text{-Tl}_2\text{HgSiTe}_4$. В системі проходить нонваріантний евтектичний процес, що відповідає наступній приведеній рівновазі $L \leftrightarrow \text{BTM-Tl}_2\text{SiTe}_3 + \alpha\text{-Tl}_2\text{HgSiTe}_4$ (при 12 мол. % HgTe та температурі 582 K) [60].

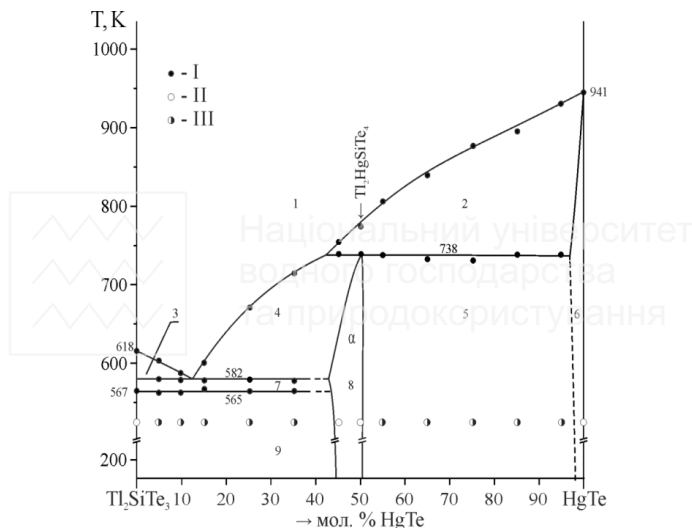


Рис. 3.58. Діаграма стану системи Tl_2SiTe_3 - HgTe [52]

(I – результати ДТА; II – однофазні зразки РФА,

III – двофазні зразки РФА):

1 – L ; 2 – $L + \beta\text{-HgTe}$; 3 – $L + \text{BTM-Tl}_2\text{SiTe}_3$; 4 – $L + \alpha\text{-Tl}_2\text{HgSiTe}_4$;

5 – $\alpha\text{-Tl}_2\text{HgSiTe}_4 + \beta\text{-HgTe}$; 6 – $\beta\text{-HgTe}$; 7 – $\text{BTM-Tl}_2\text{SiTe}_3 + \alpha\text{-Tl}_2\text{HgSiTe}_4$;

8 – $\alpha\text{-Tl}_2\text{HgSiTe}_4$; 9 – $\text{BTM-Tl}_2\text{SiTe}_3 + \alpha\text{-Tl}_2\text{HgSiTe}_4$

Для зразка мольного складу 25 мол. % HgTe , зафіксовано спостереження ендотермічного ефекту при температурі 564 K, що відповідає поліморфному переходу тернарної фази на основі потрійної сполуки Tl_2SiTe_3 : $\text{BTM-Tl}_2\text{SiTe}_3 + \text{HTM-Tl}_2\text{SiTe}_3$. Розчинність на основі меркурій (II) телуриду (HgTe) становить менше 3 мол. % [52].

3.4.3. Квазібінарні системи $\text{Ti}_2\text{GeX}_3\text{--HgX}$ ($X = \text{S, Se}$)

При вивченні характеру проходження фазових рівноваг у германієвмісних квазіпотрійних системах $\text{Ti}_2\text{X--HgX--GeX}_2$ було встановлено утворення на квазіподвійних перерізах **$\text{Ti}_2\text{GeS}_3\text{--HgS}$** та **$\text{Ti}_2\text{GeSe}_3\text{--HgSe}$** (які є аналогічними) тетрарних сполук, що відповідають мольному складу $\text{Ti}_2\text{HgGeX}_4$, та характеризуються конгруентним типом плавлення при відповідних температурах, а саме 698 та 764 К. Діаграми стану згаданих вище систем є представлено на рис. 3.59. У сульфідній системі проміжна фаза додатково володіє поліморфним перетворенням при температурі 648 К, а горизонталь при 618 К відповідає фазовому перетворенню, яке проходить згідно з реакцією: $\beta\text{-HgS} \leftrightarrow \beta'\text{-HgS}$. В обидвох системах взаємодія між вихідними компонентами та утвореною проміжною сполукою має евтектичний характер та відповідає проходженню процесів згідно з рівняннями: $L \leftrightarrow \alpha + \gamma' \text{-Ti}_2\text{HgGeS}_4$, $L \leftrightarrow \gamma' \text{-Ti}_2\text{HgGeS}_4 + \beta \text{-HgS}$ (рис. 3.55, а), $L \leftrightarrow \alpha + \text{Ti}_2\text{HgGeSe}_4$, $L \leftrightarrow \beta + \text{Ti}_2\text{HgGeSe}_4$ (рис. 3.55, б). Лінії ліквідуса перетинаються в евтектичних точках із вмістом бінарного компонента на основі сполуки HgX , що становить 36; 57 мол. % при температурах 636 К, 653 К і 14; 60 мол. % HgSe при температурах 663 К, 740 К. Лініями солідуса є евтектичні горизонталі при відповідних температурах, що становлять 636 К та 653 К (рис. 3.55, а) та температурах 663 К і 740 К, що представлено на рис. 3.55, б. Зі сторони тернарних компонентів спостерігається існування α -твердого розчину, протяжність якого в сульфуровмісній системі при евтектичній температурі становить 13 мол. % HgS , а в селеновмісній – це значення становить 8 мол. % HgSe . В останній системі на основі подвійної сполуки HgSe встановлено існування області розчинності, яка не перевищує 7 мол. % Ti_2GeSe_3 при температурі евтектичного перетворення [53].

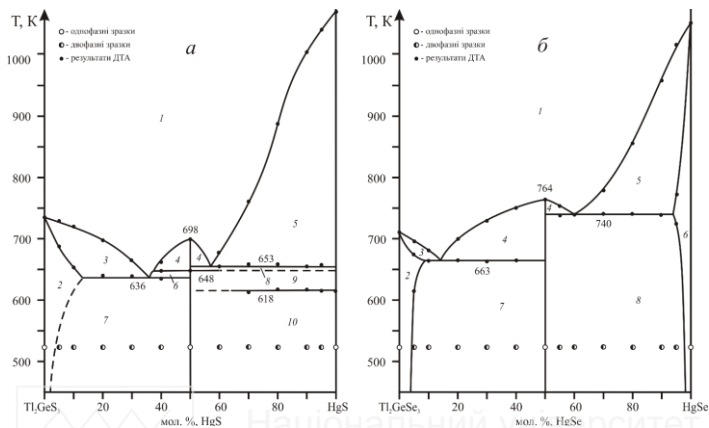


Рис. 3.59. Діаграми стану систем $\text{Tl}_2\text{GeS}_3\text{--HgS}$ (а) та $\text{Tl}_2\text{GeSe}_3\text{--HgSe}$ (б) [53–55]:

- (а): 1 – L, 2 – α, 3 – L+α, 4 – L+γ- $\text{Tl}_2\text{HgGeS}_4$, 5 – L+β- HgS , 6 – L+γ'- $\text{Tl}_2\text{HgGeS}_4$, 7 – α+γ'- $\text{Tl}_2\text{HgGeS}_4$, 8 – γ- $\text{Tl}_2\text{HgGeS}_4$ +β- HgS , 9 – γ'- $\text{Tl}_2\text{HgGeS}_4$ +β- HgS , 10 – γ'- $\text{Tl}_2\text{HgGeS}_4$ +β'- HgS ;
 (б): 1 – L, 2 – α, 3 – L+α, 4 – L+ Tl_2GeSe_3 , 5 – L+β, 6 – β, 7 – α+ $\text{Tl}_2\text{HgGeSe}_4$, 8 – β+ $\text{Tl}_2\text{HgGeSe}_4$

3.4.4. Квазібінарні системи $\text{Tl}_2\text{SnX}_3\text{--HgX}$ (X – S, Se)

Діаграми стану квазіподвійних перерізів $\text{Tl}_2\text{SnS}_3\text{--HgS}$ та $\text{Tl}_2\text{SnSe}_3\text{--HgSe}$, що утворюються у квазіпотрійних системах $\text{Tl}_2\text{X--HgX--SnX}_2$ представлені на рис. 3.60, а, б. Як і в попередніх системах із ртуттю при еквімолярних співвідношеннях вихідних компонентів встановлено утворення тетраарних сполук з мольним складом, що відповідає загальній формулі $\text{Tl}_2\text{HgSnX}_4$. Ліквідус сульфуровмісної системи (рис. 3.60, а) утворений за допомогою трьох моноваріантних ліній, які відмежовують поля первинної кристалізації вихідних сульфідів та тетраарної сполуки $\text{Tl}_2\text{HgSnS}_4$ від області рідини. Для порівняння – ліквідус селеновмісної системи (рис. 3.60, б), складається уже з п'яти ділянок первинної кристалізації: ВТ- та НТ-модифікацій Tl_2SnSe_3 , НТ- та ВТ-модифікацій $\text{Tl}_2\text{HgSnSe}_4$ і β-твердого розчину на основі HgSe .

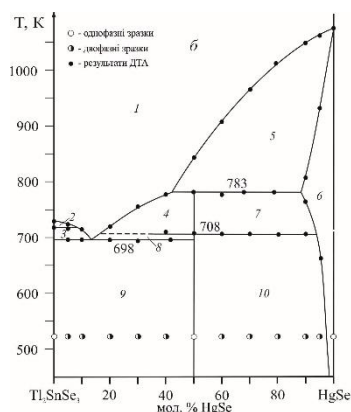
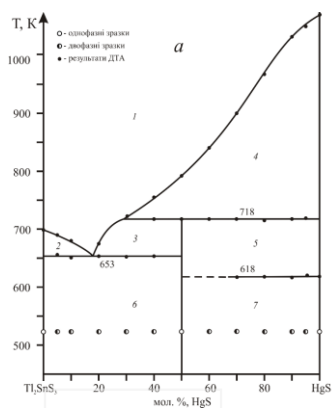


Рис. 3.60. Діаграми стану систем $\text{Tl}_2\text{SnS}_3\text{--HgS}$ (а) [58] та $\text{Tl}_2\text{SnSe}_3\text{--HgSe}$ (б):

- (а): 1 – L, 2 – L + Tl_2SnS_3 , 3 – L + $\text{Tl}_2\text{HgSnS}_4$, 4 – L + $\beta\text{-HgS}$,
 5 – $\text{Tl}_2\text{HgSnS}_4 + \beta\text{-HgS}$, 6 – $\text{Tl}_2\text{SnS}_3 + \text{Tl}_2\text{HgSnS}_4$, 7 – $\text{Tl}_2\text{HgSnS}_4 + \beta'\text{-HgS}$;
 (б): 1 – L, 2 – L + $\alpha'\text{-Tl}_2\text{SnSe}_3$, 3 – L + $\alpha\text{-Tl}_2\text{SnSe}_3$, 4 – L + $\gamma'\text{-Tl}_2\text{HgSnSe}_4$,
 5 – L + β , 6 – β , 7 – $\gamma'\text{-Tl}_2\text{HgSnSe}_4 + \beta$, 8 – L + $\gamma\text{-Tl}_2\text{HgSnSe}_4$,
 9 – $\alpha\text{-Tl}_2\text{SnSe}_3 + \gamma\text{-Tl}_2\text{HgSnSe}_4$, 10 – $\gamma\text{-Tl}_2\text{HgSnSe}_4 + \beta$

Солідус сульфуровмісної системи (рис. 3.60, а) складається із евтектичної горизонталі при температурі 653 К та частини перитектичної горизонталі при 718 К. Солідус селеновмісної системи (рис. 3.60, б) складається із евтектичної горизонталі при температурі 698 К та частини перитектичної горизонталі при 783 К. В обох діаграмах стану тетрарні сполуки утворюються за перитектичними механізмами згідно реакцій: $L + \beta\text{-HgS} \leftrightarrow \text{Tl}_2\text{HgSnS}_4$ та $L + \beta\text{-HgSe} \leftrightarrow \gamma'\text{-Tl}_2\text{HgSnSe}_4$, які проходять при температурах 718 К та 783 К, при цьому склад перитектичних точок становить 30 і 42 мол. % HgX відповідно.

Евтектична взаємодія проходить згідно з наступною реакцією $L \leftrightarrow \text{Tl}_2\text{SnS}_3 + \text{Tl}_2\text{HgSnS}_4$ при температурі 653 К, а концентраційна складова нонваріантної точки містить у своєму складі 17 мол. % HgS (рис. 3.60, а). При температурі 708 К у квазіподвійній системі $\text{Tl}_2\text{SnSe}_3\text{--HgSe}$ відбувається поліморфне фазове перетворення, що супроводжується перебігом нонваріантного процесу згідно рівняння $\gamma\text{-Tl}_2\text{HgSnSe}_4 \leftrightarrow \gamma'\text{-}$

$Tl_2HgSnSe_4$. У цій системі при 720 К проходить ще один фазовий перехід $HT \leftrightarrow BT$ на основі сполуки Tl_2SnSe_3 . Про що згадується і в роботі [61].

Схожа взаємодія спостерігається також і в селеновмісній системі, де неваріантний процес супроводжується рівнянням $L \leftrightarrow Tl_2SnSe_3 + \gamma'-Tl_2HgSnSe_4$ при температурі 698 К та вмісті бінарного компонента, який становить 13 мол. % HgSe, що є зображено на рис. 3.60, б) [56; 57]. Нонваріантні горизонтальні лінії при температурах 618 К (рис. 3.60, а) і 723 К (рис. 3.60, б) відповідають поліморфним фазовим перетворенням сполук-компонентів квазіподвійної системи (HgS і Tl_2SnSe_3). Зі сторони бінарного селеніду існує β -твердий розчин на основі сполуки HgSe, протяжність якого з підвищенням температури збільшується і при температурі проходження евтектичної взаємодії досягає 12 мол. % Tl_2SnSe_3 (рис. 3.60, б).

Кристалічна структура еквімолярних станумовмісних сполук вивчена методом порошку. Встановлено, що вони належать до нецентросиметричної тетрагональної сингонії (ПГ $I-42m$) [57; 58].

3.5. Системи $Tl_2X-PbX-D^{IV}X_2$

Фазові рівноваги у квазіпотрійних системах $Tl_2X-PbX-\{Si, Ge\}X_2$ встановлено, по аналогії з меркурієвмісними, за допомогою побудови ізотермічних перерізів діаграм стану при 520 К та при дослідженні квазіподвійних систем $Tl_2\{Si, Ge\}X_3-PbX$ для визначення природи утворення тетрарних халькогенідів. В германієвмісній системі із Сульфуром після виконаного експерименту було підтверджено утворення тетрарної сполуки Tl_2PbGeS_4 . Додатково у даних системах знайдено тетрарні сполуки того ж складу – $Tl_2PbD^{IV}X_4$, а також інших складів – $Tl_2Pb\{Si, Ge\}_3S_8$ [62].

3.5.1. Ізотермічні перерізи систем $Tl_2X-PbX-D^{IV}X_2$ при 520 К

За результатами проведених досліджень було встановлено фазові рівноваги у квазіпотрійних системах $Tl_2X-PbX-\{Si, Ge\}X_2$

та здійснено побудову ізотермічних перерізів та діаграм стану при температурі 520 К. Варто зазначити, що для системи Ti_2S – PbS – GeS_2 фазові рівноваги додатково було вивчено при температурі 670 К.

У сульфідних системах за умов дослідження підтверджено існування тетрарної сполуки $\text{Ti}_2\text{PbGeS}_4$ та вперше виявлено тетрарні сульфідні $\text{Ti}_2\text{PbSiS}_4$, $\text{Ti}_2\text{Pb}\{\text{Si}, \text{Ge}\}_3\text{S}_8$ [55].

Наявність в трикомпонентній системі Ti_2S – PbS – SiS_2 при температурі 520 К (рис. 3.61) п'яти тернарних і двох тетрарних сполук приводить до того, що у цій системі концентраційний трикутник Гібса триангулюється відповідними перерізами на десять трифазних областей.

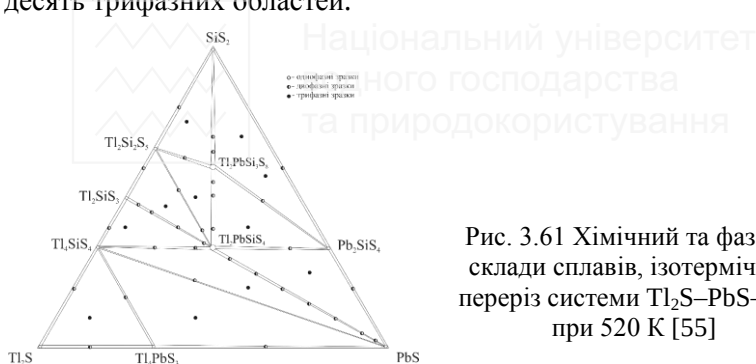


Рис. 3.61 Хімічний та фазовий склади сплавів, ізотермічний переріз системи Ti_2S – PbS – SiS_2 при 520 К [55]

Аналогічні тетрарні сульфідні існують і у германієвмісній квазіпотрійній системі Ti_2S – PbS – GeS_2 при 520 К (рис. 3.58, а). Як можна побачити з рисунка, поява додаткової двофазної рівноваги зумовлена наявністю тернарної сполуки PbGeS_3 на обмежувчій стороні PbS – GeS_2 .

Виходячи з наявності в системі Ag_2S – PbS – GeS_2 тетрарної сполуки $\text{Ag}_{0,5}\text{Pb}_{1,75}\text{GeS}_4$, було проведено перевірку утворення такої сполуки у цій системі за допомогою синтезу 20 додаткових зразків, відпалених при температурі 670 К. Проведені дослідження підтвердили існування тетрарної сполуки $\text{Ti}_{0,5}\text{Pb}_{1,75}\text{GeS}_4$ в обговорюваній системі [63; 64], яка є ізоструктурною з аргентумовмісною $\text{Ag}_{0,5}\text{Pb}_{1,75}\text{GeS}_4$ [65] (тетрагональна сингонія, ПГ *I*-43d). Фазові рівноваги у відповідній системі представлено на рис. 3.62, а, б.

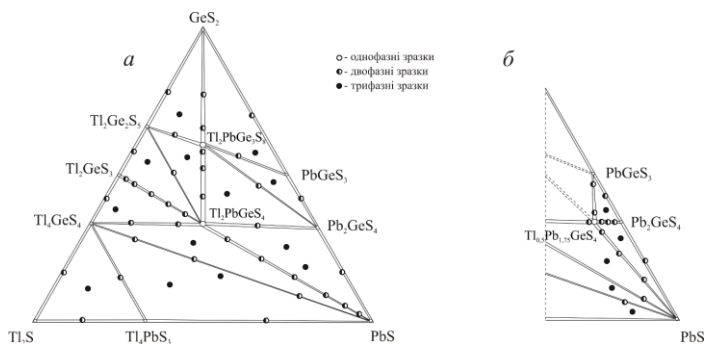


Рис. 3.62. Хімічний та фазовий складів сплавів, ізотермічні перерізи системи $\text{Tl}_2\text{S}-\text{PbS}-\text{GeS}_2$ при 520 К (а) та 670 К (б) [55]

У квазіпотрійних системах $\text{Tl}_2\text{Se}-\text{PbSe}-\{\text{Si}, \text{Ge}\}\text{Se}_2$ встановлено утворення при температурі 520 К тетрарних сполук $\text{Tl}_2\text{Pb}\{\text{Si}, \text{Ge}\}\text{Se}_4$ (рис. 3.63). У кожній системі мають місце вісім триангулюючих перетинів, що відмежовують вісім відповідних трифазних областей.

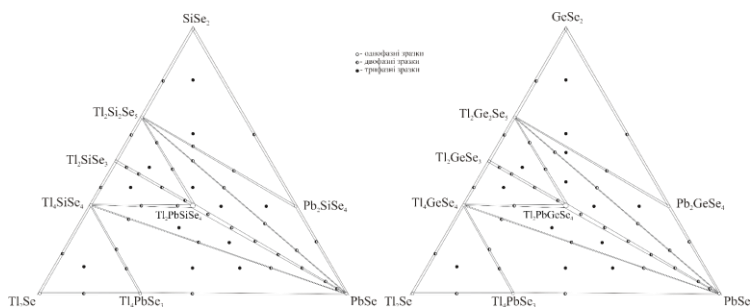


Рис. 3.63. Хімічний та фазовий складів сплавів, ізотермічні перерізи систем $\text{Tl}_2\text{Se}-\text{PbSe}-\{\text{Si}, \text{Ge}\}\text{Se}_2$ при 520 К [55]

Враховуючи відсутність у системах $\text{Tl}_2\text{S}(\text{Se})-\text{PbS}(\text{Se})-\text{SnS}(\text{Se})_2$ тетрарних сполук будь-якого складу при температурі 520 К та квазібінарність перерізів $\text{Tl}_2\text{S}(\text{Se})-\text{PbS}(\text{Se})$, $\text{Tl}_2\text{S}(\text{Se})-\text{SnS}(\text{Se})_2$, $\text{PbS}-\text{SnS}_2$ стає очевидною можливість застосувати для їх дослідження правила триангуляції [61]. Для встановлення

квазібінарності перерізів та вторинних підсистем, у сульфурвмісній системі достатньо синтезувати та провести фазовий аналіз двох (рис. 3.64), а для селенвмісної – одного (рис. 3.65) зразків. За результатами триангуляції досліджено фазовий склад зразків, що містяться у сульфурвмісній системі на перетині Tl_2S – PbSnS_3 та Tl_2SnS_3 – PbS (точка 1, рис. 3.64, б), Tl_2SnS_3 – PbSnS_3 та $\text{Tl}_2\text{Sn}_2\text{S}_5$ – PbS (точка 2, рис. 3.64, в), та у системі – Tl_2SnSe_3 – PbSe та Tl_4PbSe_3 – SnSe_2 (точка 1, рис. 3.65, а).

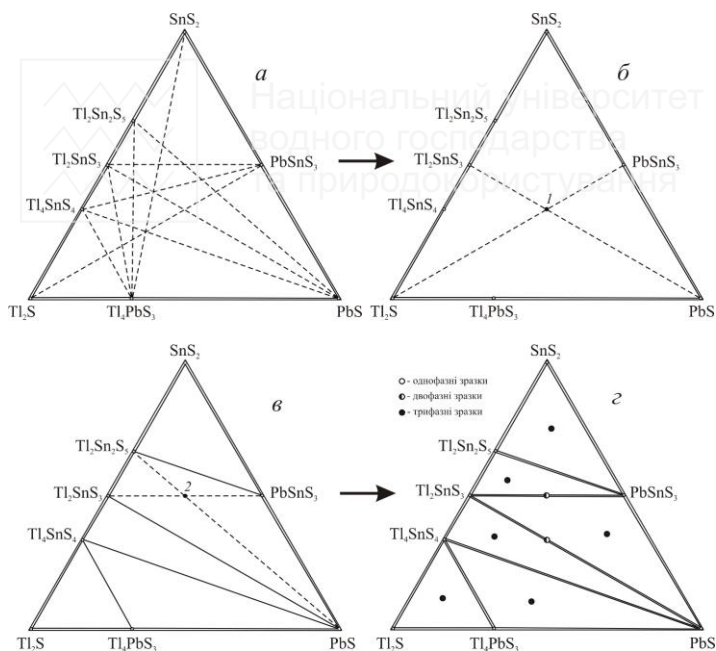


Рис. 3.64. Елементи триангуляції (а-в) та ізотермічний переріз системи Tl_2S – PbS – SnS_2 при 520 К (г) [55]

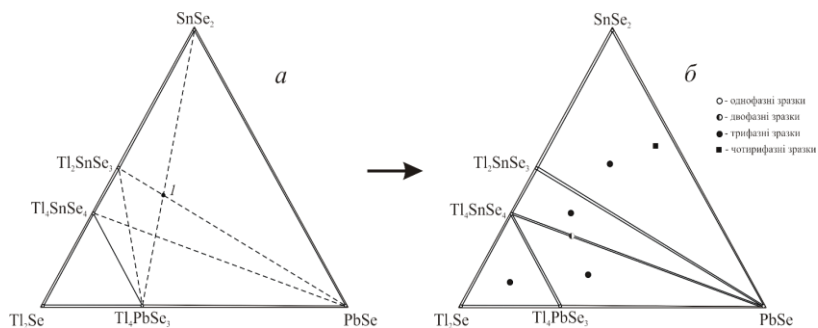


Рис. 3.65. Елементи триангуляції (а) та ізотермічний переріз системи $\text{Tl}_2\text{Se}-\text{PbSe}-\text{SnSe}_2$ при 520 К (б) [62]

Рентгенодифракційна картина зразка 1 (рис. 3.66) підтверджує, що перерізу $\text{Tl}_2\text{SnS}_3-\text{PbS}$ властива квазібінарність фазових рівноваг.

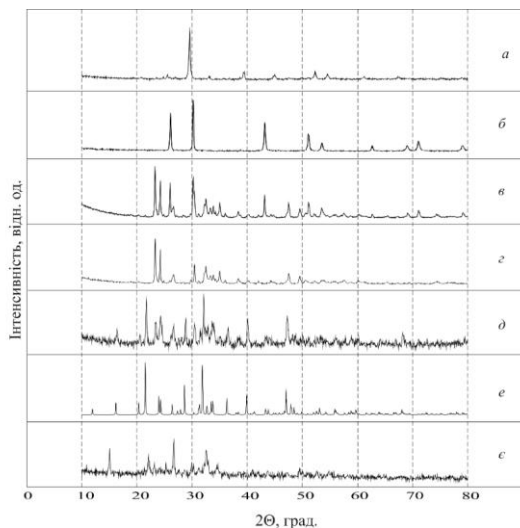


Рис. 3.66. Дифрактограми зразків квазіпотрійної системи $\text{Tl}_2\text{S}-\text{PbS}-\text{SnS}_2$, відпалених при 520 К: а – Tl_2S ; б – PbS ; в – 1; г – Tl_2SnS_3 ; д – 2; е – PbSnS_3 ; є – $\text{Tl}_2\text{Sn}_2\text{S}_5$ [55]

Перерізи $\text{Tl}_4\text{SnS}_4\text{--PbS}$, $\text{Tl}_4\text{SnS}_4\text{--Tl}_4\text{PbS}_3$ та $\text{Tl}_2\text{Sn}_2\text{S}_5\text{--PbSnS}_3$ є перетинаючими лініями першого порядку (такими, положення яких однозначно визначається вершинами первинних і вторинних трикутників) і не потребують експериментального дослідження. Триангуляція завершується дослідженням сплаву 2 (рис. 3.64, *в*), аналіз РФА якого підтверджує двофазну рівновагу між Tl_2SnS_3 та PbSnS_3 (рис. 3.66) [55].

У результаті, побудований ізотермічний переріз системи $\text{Tl}_2\text{S--PbS--SnS}_2$ (рис. 3.64, *з*). У ньому тринадцять двофазних рівноваг ділять концентраційний трикутник на шість трифазних вторинних трикутників. Однофазні області незначні і відповідають бінарним і тернарним сполукам даної системи.

Триангуляцію та ізотермічний переріз системи $\text{Tl}_2\text{Se--PbSe--SnSe}_2$ показано на рис. 3.65. Лінія $\text{Tl}_4\text{SnSe}_4\text{--Tl}_4\text{PbSe}_3$ є перетинаючою лінією першого порядку. Синтез сплаву 1, що на рис. 3.66, *а* і результати дослідження його рентгенофазовим аналізом, які представлені на рис. 3.67, дали змогу провести триангулюючі перерізи між сполуками Tl_2SnSe_3 , Tl_4SnSe_4 та PbSe – відповідно [55].

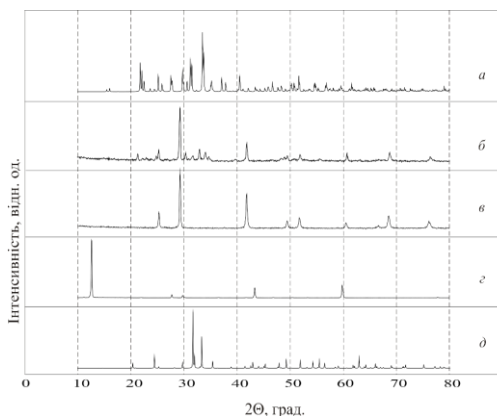


Рис. 3.67. Дифрактограми зразків системи $\text{Tl}_2\text{Se--PbSe--SnSe}_2$ відпалених при 520 К: *а* – Tl_2SnSe_3 ; *б* – 1; *в* – PbSe ; *г* – SnSe_2 ; *д* – Tl_4PbSe_3 [63]

Сплави, що безпосередньо прилягають до квазіподвійного перерізу PbSe-SnSe_2 , містять не по три, як можна було б очікувати, а по чотири фази, через неквазібінарність проходження фазових рівноваг. Це може означати, що тетраедрацію концентраційного чотиригранника Tl-Pb-Sn-Se варто розглядати як таку, що проходить не через подвійну сполуку SnSe_2 , а через сполуку SnSe , що зображено на рис. 3.68 за допомогою жирної лінії [55].

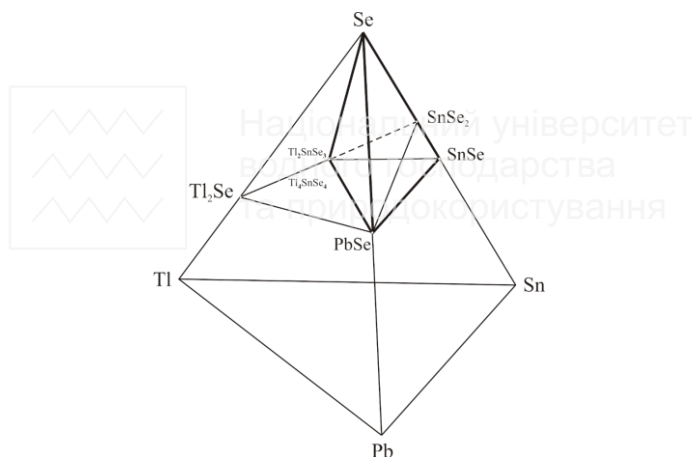


Рис. 3.68. Тетраедрація концентраційного чотиригранника Tl-Pb-Sn-Se [55]

Щоб підтвердити результати триангуляції та встановити наявність або відсутність тетрарних фаз у досліджуваних системах було проведено додаткові синтези сплавів у трифазних полях відповідно до рис. 3.64, з, а також рис. 3.65, б при температурі 520 К. В результаті дослідження встановлено, що у сульфуровмісній системі кількість квазіподвійних перерізів загалом становить п'ять, з десяти можливих. Решта п'ять перерізів – неквазібінарні. Оскільки дані про характер проходження фазових рівноваг у селеновмісній системі, описані в літературі, вказують на неквазібінарність перерізу PbSe-SnSe_2 ,

то кількість квазіподвійних перерізів становить три. Водночас кількість можливих перерізів загалом становить – п'ять [55].

3.5.2. Квазібінарні системи Tl_2SiX_3 – PbX ($X = S, Se$)

У квазіпотрійних системах Tl_2X – PbX – SiX_2 на квазіподвійних перерізах Tl_2SiS_3 – PbS та Tl_2SiSe_3 – $PbSe$, що зображено на рис. 3.69, встановлено утворення та наявність тетрарних сполук Tl_2PbSiX_4 та $Tl_2PbSiSe_4$ відповідно.

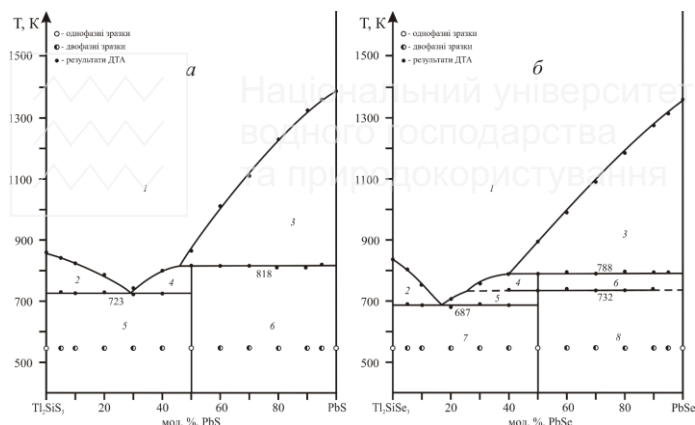


Рис. 3.69. Діаграми стану систем Tl_2SiS_3 – PbS (а) та Tl_2SiSe_3 – $PbSe$ (б) [62]:

- (а): 1 – L , 2 – $L + Tl_2SiS_3$, 3 – $L + PbS$, 4 – $L + Tl_2PbSiS_4$,
 5 – $Tl_2PbSiS_4 + Tl_2SiS_3$, 6 – $Tl_2PbSiS_4 + PbS$;
 (б): 1 – L , 2 – $L + Tl_2SiSe_3$, 3 – $L + PbSe$, 4 – $L + \gamma\text{-}Tl_2PbSiSe_4$,
 5 – $L + \gamma'\text{-}Tl_2PbSiSe_4$, 6 – $\gamma\text{-}Tl_2PbSiSe_4 + PbSe$,
 7 – $\gamma'\text{-}Tl_2PbSiSe_4 + Tl_2SiSe_3$, 8 – $\gamma'\text{-}Tl_2PbSiSe_4 + PbSe$

Криві ліквідусу сульфуровмісної квазіподвійної системи утворені трьома, а селенідної – чотирма моноваріантними лініями, які розділяють поля первинної кристалізації сполук, що утворюються в цій системі PbS , Tl_2SiS_3 , Tl_2PbSiS_4 та $PbSe$, Tl_2SiSe_3 , НТ- та ВТ-модифікацій тетрарної сполуки $Tl_2PbSiSe_4$ відповідно. Тетравні сполуки утворюються, як було

вищезгадано на перерізах $\text{Tl}_2\text{SiS}_3\text{--PbS}$ та $\text{Tl}_2\text{SiSe}_3\text{--PbSe}$ при еквімолярному співвідношенні компонентів системи при температурах 818 К і 788 К за перитектичними реакціями $L + \text{PbX} \leftrightarrow \text{Tl}_2\text{PbSiX}_4$ відповідно [55].

Для тетрарного селеніду $\text{Tl}_2\text{PbSiSe}_4$ характерний поліморфний перехід $\gamma\text{-Tl}_2\text{PbSiSe}_4 \leftrightarrow \gamma'\text{-Tl}_2\text{PbSiSe}_4$, геометричним відображенням якого виступає горизонталь при температурі 732 К (рис. 3.65, б). Координати нонваріантних евтектичних та перитектичних точок становлять 29 мол. % PbS, 723 К; 17 мол. % PbSe, 687 К та 46 мол. % PbS, 818 К; 40 мол. % PbSe, 788 К відповідно [55].

Розраховано кристалічну структуру тетрарної сполуки $\text{Tl}_2\text{PbSiS}_4$ за допомогою методу порошку та встановлено, що дана тетрарна сполука кристалізується у моноклінній сингонії, $\text{ПГ } P2_1/a$ [55].

3.5.3. Квазібінарні системи $\text{Tl}_2\text{GeX}_3\text{--PbX}$ ($X = \text{S, Se}$)

Фазові рівноваги у квазібінарних перерізах $\text{Tl}_2\text{GeS}_3\text{--PbS}$ та $\text{Tl}_2\text{GeSe}_3\text{--PbSe}$ у відповідних квазіпотрійних халькогенідних системах $\text{Tl}_2\text{X--PbX--GeX}_2$ показані на рис. 3.70. Зокрема для ліквідусу сульфуровмісної системи (рис. 3.70, а) характерним є те, що він складається з трьох ділянок первинної кристалізації компонентів цієї квазіподвійної системи. А саме, на основі наступних сполук: PbS, Tl_2GeS_3 та ВТ-модифікації тетрарної сполуки $\text{Tl}_2\text{PbGeS}_4$.

Для тетрарної сірковмісної сполуки $\text{Tl}_2\text{PbGeS}_4$ властивим є утворення згідно з перитектичним механізмом в основі якого лежить наступний нонваріантний процес: $L + \text{PbS} \leftrightarrow \gamma\text{-Tl}_2\text{PbGeS}_4$. Координати перитектичної точки становлять 48 мол. % при температурі 781 К. Для селенідної системи, що зображена на рис. 3.70, б, ліквідусу відповідають процеси первинної кристалізації сполук системи PbSe, Tl_2GeSe_3 , ВТ- та НТ-модифікацій $\text{Tl}_2\text{PbGeSe}_4$ відповідно. Тетрарна сполука $\text{Tl}_2\text{PbGeSe}_4$ також плавиться інконгруентно при температурі 710 К згідно з наступною реакцією $L + \text{PbSe} \leftrightarrow \gamma\text{-Tl}_2\text{PbGeSe}_4$. При цьому координати перитектичної точки становлять

38 мол. % PbSe, 710 К. Оскільки для даних четверних сполук властивим є наявність поліморфних модифікацій, то дана особливість зумовлює присутність горизонталей при температурах 668 К та 688 К на вищезгаданих рисунках. Четверні халькогеніди при взаємодії із потрійною сполукою Tl_2GeX_3 утворюють евтектики, що відповідає наступним неваріантним процесам $L \leftrightarrow Tl_2GeS_3 + \gamma-Tl_2PbGeS_4$ та $L \leftrightarrow Tl_2GeSe_3 + \gamma'-Tl_2PbGeSe_4$ відповідно. При цьому координати неваріантних евтектичних точок становлять 18 мол. % PbS, 694 К та 26 мол. % PbSe, 646 К відповідно [55].

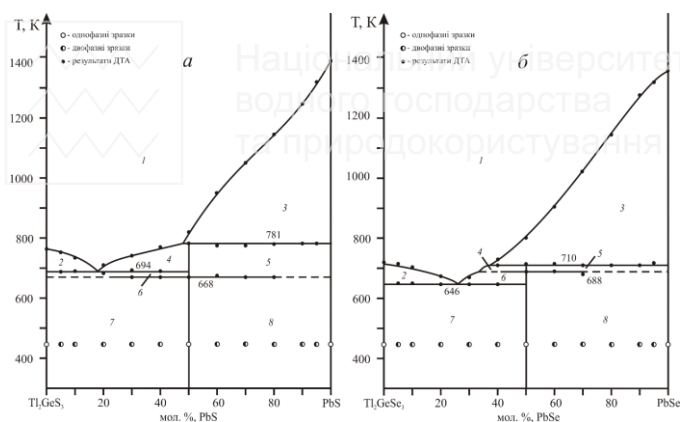


Рис. 3.70. Діаграми стану систем Tl_2GeS_3 –PbS (а) та Tl_2GeSe_3 –PbSe (б) [55]:

- (а): 1 – L, 2 – L + Tl_2GeS_3 , 3 – L + PbS, 4 – L + $\gamma-Tl_2PbGeS_4$,
 5 – $\gamma-Tl_2PbGeS_4$ + PbS, 6 – $\gamma-Tl_2PbGeS_4$ + Tl_2GeS_3 ,
 7 – $\gamma'-Tl_2PbGeS_4$ + Tl_2GeS_3 , 8 – $\gamma'-Tl_2PbGeS_4$ + PbS;
 (б): 1 – L, 2 – L + Tl_2GeSe_3 , 3 – L + PbSe, 4 – L + $\gamma-Tl_2PbGeSe_4$,
 5 – $\gamma-Tl_2PbGeSe_4$ + PbSe, 6 – L + $\gamma'-Tl_2PbGeSe_4$,
 7 – $\gamma'-Tl_2PbGeSe_4$ + Tl_2GeSe_3 ,
 8 – $\gamma-Tl_2PbGeSe_4$ + PbSe

Підтверджено існування тетрарної сполуки Tl_2PbGeS_4 [64; 68] в квазіпотрійній системі Tl_2S –PbS–GeS₂ та встановлено приналежність її до моноклінної сингонії, ПГ $P2_1/a$.

Провівши аналіз характеру процесів, що описують взаємодії у квазіпотрійних системах $Tl_2X-B^{II}X-D^{IV}X_2$ було встановлено, що тетрарні сполуки $Tl_2B^{II}D^{IV}X_4$, за винятком плюмбумвмісних зі Станумом, формуються на квазіподвійних перерізах $Tl_2D^{IV}X_3-B^{II}X$. Ці халькогеніди утворюються за перитектичними реакціями згідно з рівняннями реакцій $L+B^{II}X(\beta) \leftrightarrow Tl_2B^{II}D^{IV}X_4$, крім меркурійвмісних з Германієм, які плавляться конгруентно. Для деяких систем з Меркурієм має місце незначна розчинність на основі вихідних компонентів, яка не перевищує 5 мол. % на основі подвійної та потрійної сполуки $Tl_2D^{IV}X_3 (HgX)$ при температурі відпау, що становить 520 К. Для меркурійвмісних систем при переході від S до Se у ряді елементів $Si \rightarrow Ge \rightarrow Sn$ температури плавлення тетрарних сполук зростають порівняно з плюмбумвмісним. Тобто, спостерігається закономірна зміна властивостей, пов'язана з періодичністю характеру зміни будови та властивостей залежно від зміни хімічного складу у вищезгаданих тетрарних сполуках [55].

3.5.4. Квазібінарна система Tl_2SnSe_3-PbSe

За допомогою методів ДТА та РФА побудовано діаграму стану квазіподвійної системи Tl_2SnSe_3-PbSe , яка належить до евтектичного типу та зображена на рис. 3.71.

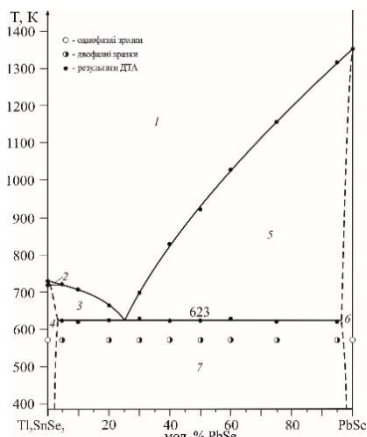


Рис. 3.71. Діаграма стану системи Tl_2SnSe_3-PbSe :
 1 – L, 2 – $L + \alpha'$,
 3 – $L + \alpha$, 4 – α ,
 5 – $L + \beta$, 6 – β ,
 7 – $\alpha + \beta$

Ліквідус системи представлений трьома кривими первинної кристалізації α' -, α - та β -твердих розчинів на основі BTM- та НТМ- Tl_2SnSe_3 та CdSe . Перехід $\alpha \leftrightarrow \alpha'$ відбувається при 720 К (відразу під ліквідусом). Евтектичне перетворення в системі проходить згідно рівняння $L \leftrightarrow \alpha\text{-Tl}_2\text{SnSe}_3 + \beta\text{-PbSe}$. Координати евтектичної точки становлять ~ 25 мол. % PbSe при температурі 623 К. Система $\text{Tl}_2\text{SnSe}_3\text{--PbSe}$ характеризується незначними твердими розчинами (до 3 мол. %) при 520 К на основі вихідних компонентів.

3.6. Висновки до розділу 3

На основі власних експериментальних даних та аналізу літературних наукових праць, представлено результати з дослідження у споріднених квазіпотрійних халькогенідних системах узагальненого складу $\text{Tl}_2\text{X--B}^{\text{II}}\text{X--D}^{\text{IV}}\text{X}_2$, де в якості двовалентного металу використовуються наступні елементи B^{II} – Zn , Cd , Hg , Pb , а в якості чотиривалентних металів взято елементи D^{IV} – Si , Ge , Sn ; і в якості халькогенідних неметалів слугують елементи VI групи головної підгрупи відповідно періодичної системи, де X – S , Se , Te . У вищезгаданих халькогенідних системах вивчено та оцінено характер фазових рівноваг.

При порівнянні тетрарних халькогенідів та твердих розчинів на їх основі у розглянутих в роботі квазіпотрійних системах, встановлено, що вони утворюються при взаємодії відповідних компонентів при мольних співвідношеннях, що є аналогічними до тих, що спостерігаються у споріднених квазіпотрійних системах типу $\text{A}_2\text{X--B}^{\text{II}}\text{X--D}^{\text{IV}}\text{X}_2$ (де A^{I} – Cu , Ag), у яких на відповідних перерізах при складах, що відповідають співвідношенням елементів 2:1:1:4 та 2:1:3:8 утворюються тетрарні сполуки при еквімолярних складах, що відповідають загальній формулі $\text{A}_2^{\text{I}}\text{B}^{\text{II}}\text{D}^{\text{IV}}\text{X}_4$ ($\text{Cu}_2\text{CdGeSe}_4$, $\text{Ag}_2\text{CdGeSe}_4$, $\text{Ag}_2\text{CdSnSe}_4$) та при інших складах, наприклад, які описуються формулою $\text{A}_2^{\text{I}}\text{B}^{\text{II}}\text{D}^{\text{IV}}_3\text{X}_8$ ($\text{Cu}_2\text{CdSn}_3\text{S}_8$, $\text{Ag}_2\text{FeSn}_3\text{S}_8$).

Проведено аналіз тетрарних сполук з лужними металами, які формуються із загальними мольними складами, що також характеризуються співвідношеннями елементів як 2:1:1:4, 2:1:2:6 та 2:1:3:8. Їх представникам властивий тип кристалізації в ромбічній сингонії *ПГ* $P2_12_12_1$ (наприклад, $\text{Cs}_2\text{ZnGe}_3\text{Te}_8$, $\text{Cs}_2\text{CdGe}_3\text{S}_8$ та $\text{Cs}_2\text{CdGe}_3\text{Se}_8$, моноклінній сингонії *ПГ* $P2_1/a$ (наприклад, $\text{Cs}_2\text{ZnGe}_3\text{S}_8$ та $\alpha\text{-K}_2\text{ZnSn}_3\text{S}_8$).

Отже, у квазіпотрійних талієвмісних системах з Cd, Hg, Pb, встановлено формування у них тетрарних сполук при подібних мольних складах у порівнянні з Cu(Ag)-вмісними системами та лужними металами.

Досліджено фазові рівноваги в тринадцяти сульфідних та селенідних квазіпотрійних системах: $\text{Tl}_2\text{Se-ZnSe-Ge(Sn)Se}_2$, $\text{Tl}_2\text{S-CdS-Ge(Sn)S}_2$, $\text{Tl}_2\text{Se-CdSe-Si(Ge, Sn)Se}_2$, $\text{Tl}_2\text{Se-HgSe-Si(Ge, Sn)Se}_2$, $\text{Tl}_2\text{Se-PbSe-Si(Ge, Sn)Se}_2$. Побудовано ізотермічні перерізи усіх цих систем, для систем $\text{Tl}_2\text{Se-CdSe-Ge(Sn)Se}_2$ – поверхні ліквідуса, значна кількість політермічних перерізів). Додатково досліджено фазові рівноваги у двох квазіподвійних телуридних системах $\text{Tl}_2\text{SiTe}_3\text{-Cd(Hg)Te}$, за результатами вивчення яких побудовано діаграми стану відповідних перерізів.

У квазіпотрійних системах $\text{Tl}_2\text{Se-ZnSe-Ge(Sn)Se}_2$ встановлено утворення по одній тетрарній сполуці: $\text{Tl}_2\text{ZnGe}_3\text{Se}_8$ та $\text{Tl}_2\text{ZnSnSe}_4$.

У квазіпотрійних системах із Сульфуром $\text{Tl}_2\text{S-CdS-Ge(Sn)S}_2$ утворюється по дві аналогічні тетрарні сполуки: $\text{Tl}_2\text{CdGe(Sn)}_2\text{S}_6$ та $\text{Tl}_2\text{CdGe(Sn)}_3\text{S}_8$.

У квазіпотрійних системах $\text{Tl}_2\text{Se-CdSe-Si(Ge)Se}_2$ також утворюються по дві тернарні сполуки інших елементних складів: $\text{Tl}_2\text{CdSi(Ge)Se}_4$ та $\text{Tl}_2\text{CdSi(Ge)}_3\text{Se}_8$, що є однотипними. Методом СЕМ в поєднанні з ЕДС підтверджено склад останніх. У квазіпотрійній системі $\text{Tl}_2\text{Se-CdSe-SnSe}_2$ встановлено утворення лише однієї тетрарної сполуки – $\text{Tl}_2\text{CdSnSe}_4$ на квазібінарному перерізі $\text{Tl}_2\text{SnSe}_3\text{-CdSe}$ при еквімолярному складі. У квазіподвійних телуридних системах $\text{Tl}_2\text{SiTe}_3\text{-Cd(Hg)Te}$ виявлено такого ж складу тетрарні сполуки – $\text{Tl}_2\text{Cd(Hg)SiTe}_4$. Додатково відомо також про існування шести телуридних халькогенідних сполук загального елементного

складу $\text{Tl}_2\text{B}^{\text{II}}\text{D}^{\text{IV}}\text{Te}_4$ (де B^{II} – Cd, Hg, Mn; D^{IV} – Ge, Sn). Дані тетрарні сполуки є ізоструктурними. Вони належать до тетрагональної сингонії та кристалізуються в нецентросиметричній просторовій групі $I-42m$.

В меркуріє- та плумбумвмісних системах знайдено утворення наступних тетрарних сполук при еквімолярному складі елементів: $\text{Tl}_2\text{HgSiS}(\text{Se}, \text{Te})_4$, $\text{Tl}_2\text{HgGeS}(\text{Se})_4$, $\text{Tl}_2\text{HgSnS}(\text{Se})_4$, $\text{Tl}_2\text{HgSi}_2\text{Se}_6$, $\text{Tl}_2\text{HgGe}_2\text{Se}_6$, $\text{Tl}_2\text{HgSi}_3\text{S}_8$, $\text{Tl}_2\text{HgGe}_3\text{S}_8$, $\text{Tl}_2\text{PbSi}(\text{Ge})\text{S}_4$, $\text{Tl}_{0,5}\text{Pb}_{1,75}\text{GeS}_4$, $\text{Tl}_2\text{PbSi}_3\text{S}_8$, $\text{Tl}_2\text{PbGe}_3\text{S}_8$. Ці сполуки переважно кристалізуються у моноклінній, тетрагональній та рідше у кубічній, що видно на прикладі плумбумвмісної тетрарної сполуки $\text{Tl}_{0,5}\text{Pb}_{1,75}\text{GeS}_4$ (III $I-43d$), сингоніях. У станумовмісних системах із Плумбумом тетрарні сполуки не знайдені.

Аналізуючи характер взаємодії компонентів у квазіпотрійних халькогенідних системах $\text{Tl}_2\text{X}-\text{B}^{\text{II}}\text{X}-\text{D}^{\text{IV}}\text{X}_2$ (B^{II} – Zn, Cd, Hg, Pb; D^{IV} – Si, Ge, Sn; X – S, Se, Te), було встановлено, що сполуки $\text{Tl}_2\text{B}^{\text{II}}\text{D}^{\text{IV}}\text{X}_4$ формуються на перерізах $\text{Tl}_2\text{D}^{\text{IV}}\text{X}_3-\text{B}^{\text{II}}\text{X}$. Ці халькогеніди утворюються конгруентно (меркурієвмісні з Германієм) чи, в більшості випадків, – за перитектичними реакціями $\text{L}+\text{B}^{\text{II}}\text{X} \leftrightarrow \text{Tl}_2\text{B}^{\text{II}}\text{D}^{\text{IV}}\text{X}_4$. Для деяких систем має місце незначна розчинність на основі вихідних компонентів, яка не перевищує 5 мол. % при температурі відпалу (520 чи 570 K). Два інші типи сполук: $\text{Tl}_2\text{B}^{\text{II}}\text{D}^{\text{IV}}_2\text{X}_6$ та $\text{Tl}_2\text{B}^{\text{II}}\text{D}^{\text{IV}}_3\text{X}_8$ існують на перетинах $\text{Tl}_2\text{B}^{\text{II}}\text{D}^{\text{IV}}\text{X}_4-\text{D}^{\text{IV}}\text{X}_2$.

Одержані тетрарні халькогенідні сполуки є перспективними для дослідження з огляду вивчення у них електронно-, фотооптичних та інших властивостей для подальшого застосування у галузях матеріалознавства.

3.7. Список джерел до розділу 3

1. Eulenberger G. Darstellung und Kristallstruktur des Dithallium (I) blei (II) tetra- thiogermanats (IV) $\text{Tl}_2\text{PbGeS}_4$. *Z. Naturforsch. B.* 1980. Vol. 35. P. 335–339.
2. McGuire M. A., Scheidemann Th. J., Badding J. V., DiSalvo F. J. Tl_2AXTe_4 (A = Cd, Hg, Mn; X = Ge, Sn): Crystal

Structure, and Thermoelectric Properties. *Chem. Mater.* 2005. Vol. 17. P. 6186–6191.

3. Sharma S., Kumar P. Quaternary semiconductors $\text{Cu}_2\text{MgSnS}_4$ and $\text{Cu}_2\text{MgSnSe}_4$ as potential thermoelectric materials. *J. Phys. Commun.* 2017. Vol. 1. P. 045014.

4. Brik M. G., Parasyuk O. V., Myronchuk G. L., Kityk I. V. Specific features of band structure and optical anisotropy of $\text{Cu}_2\text{CdGeSe}_4$ quaternary compounds. *Mater. Chem. Phys.* 2014. Vol. 147. P. 155–161.

5. Caye R., Laurent Y., Picot P., Pierrot R., Lévy C. La hocartite, $\text{Ag}_2\text{SnFeS}_4$, une nouvelle espèce minérale. *Bull. Soc. fr. Mineral. Cristallogr.* 1968. Vol. 91. P. 383–387.

6. Ryoji Kanno, Takayuki Hata, Yoji Kawamoto, Michihiko Irie. Synthesis of a new lithium ionic conductor, thio-LISICON–lithium germanium sulfide system. *Solid State Ionics.* 2000. Vol. 130, No 1–2. P. 97–104. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0167-2738\(00\)00277-0](https://doi.org/10.1016/S0167-2738(00)00277-0).

7. Jiajie Zhong, Bingkai Zhang, Feng Pan, Zhan Lin. Thiotetrelates Li_2ZnXS_4 ($X = \text{Si, Ge, and Sn}$) As Potential Li-Ion Solid-State Electrolytes. *ACS Applied Materials & Interfaces (ACS Appl. Mater. Interfaces)*. 2022. Vol. 14, No 7. P. 9203–9211. DOI: <https://doi.org/10.1021/acsami.1c24206>.

8. Zhang J. H., Clark D. J., Weiland A., Stoyko S. S., Kim Y. S., Jang J. I., Aitken J. A. $\text{Li}_2\text{CdGeSe}_4$ and $\text{Li}_2\text{CdSnSe}_4$: biaxial nonlinear optical materials with strong infrared second-order responses and laser-induced damage thresholds influenced by photoluminescence. *Inorganic Chemistry Frontiers.* 2017. Vol. 4. P. 1472–1484. DOI: <https://doi.org/10.1039/C7QI00004A>.

9. Jianqiao He, Yangwu Guo, Wenjuan Huang, Xian Zhang, Jiyong Yao, Tianyou Zhai, Fuqiang Huang. Synthesis, Crystal Structure, and Optical Properties of Noncentrosymmetric $\text{Na}_2\text{ZnSnS}_4$. *Inorg. Chem.* 2018. Vol. 57, No 16. P. 9918–9924. DOI: <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.8b01025>.

10. Heppke E. M., Lerch M. $\text{Na}_2\text{MgSnS}_4$ – a new member of the $\text{A}_2\text{B}^{\text{II}}\text{C}^{\text{IV}}\text{X}_4$ family of compounds. *Zeitschrift für Naturforschung B.* 2020. Vol. 75, № 8. P. 721–726. DOI: <https://doi.org/10.1515/znb-2020-0102>.

11. Baiyin M.-H., Gang G., Naren J.-R.-G. Solvothermal synthesis and crystal structure of K_2CdSnS_4 . *Chinese Journal of Inorganic Chemistry*. 2014. Vol. 30, No 2. P. 405–410.

12. Li G., Liu Q., Wu K., Yang Zh., Pan S. $Na_2CdGe_2Se_6$ (Q = S, Se): two metal-mixed chalcogenides with phase-matching abilities and large second-harmonic generation responses. *Dalton Trans.* 2017. Vol. 46. P. 2778–2784. DOI: <https://doi.org/10.1039/C7DT00087A>.

13. Li Zh., Liu Y., Zhang S., Xing W., Yin W., Lin Zh., Yao J., Wu Y. Functional Chalcogenide $Na_2HgSn_2Se_6$ and $K_2MnGe_2Se_6$ Exhibiting Flexible Chain Structure and Intriguing Birefringence Tunability. *Inorg. Chem.* 2020. Vol. 59, No 11. P. 7614–7621. DOI: <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.0c00490>.

14. Morris C. D., Li H., Jin H., Malliakas C. D., Peters J. A., Trikalitis P. N., Kanatzidis M. G. $Cs_2M^{II}M^{IV}_3Q_8$ (Q = S, Se, Te): An Extensive Family of Layered Semiconductors with Diverse Band Gaps. *Chem. Mater.* 2013. Vol. 25. P. 3344–3356. DOI: <http://dx.doi.org/10.1021/cm401817r>.

15. Fard Z. H., Kanatzidis M. G. Phase-Change Materials Exhibiting Tristability: Interconverting Forms of Crystalline α -, β -, and Glassy $K_2ZnSn_3S_8$. *Inorg. Chem.* 2012. Vol. 51. P. 7963–7965.

16. Pogu A., Vidyasagar K. Syntheses, structural variants and characterization of $A_2ZnSn_3S_8$ (A = Cs, Rb) and $A_2CdSn_3S_8$ (A = Cs, Rb, K, Na) compounds. *J. Solid State Chem.* 2020. Vol. 291. P. 121647.

17. Chykhrij S. I., Sysa L. V., Parasyuk O. V., Piskach L. V. Crystal structure of the $Cu_2CdSn_3S_8$ compound. *J. Alloys Compd.* 2000. Vol. 307. P. 124–126.

18. Yajima J., Ohta E., Kanazawa Y. Toyohaite, $Ag_2FeSn_3S_8$, a new mineral. *Mineral. J.* 1991. Vol. 15. P. 222–232. URL: <https://doi.org/10.2465/minerj.15.222>.

19. Garg G., Gupta S., Maddanimath T., Gascoin F., Ganguli A. K. Single crystal structure, electrical and electrochemical properties of the quaternary thiospinel: $Ag_2FeSn_3S_8$. *Solid State Ionics.* 2003. Vol. 164. P. 205–209. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2003.08.002>.

20. Liao J.-H., Marking G. M., Hsu K. F., Matsushita Y., Ewbank M. D., Borwick R., Cunningham P., Rosker M. J., Kanatzidis M. G. α - and β - $A_2Hg_3M_2S_8$ ($A = K, Rb$; $M = Ge, Sn$): Polar Quaternary Chalcogenides with Strong Nonlinear Optical Response. *J. Am. Chem. Soc.* 2003. Vol. 125, No 31. P. 9484–9493. DOI: <https://doi.org/10.1021/ja034121l>.

21. Селезень А. О., Піскач Л. В. Фізико-хімічна взаємодія в системах $Tl_2Se-Zn(Cd)Se$. *Актуальні задачі хімії: дослідження та перспективи* : матер. VII Всеукр. наук. конф., м. Житомир, 19 квітня 2023. Житомир, 2023. С. 137–138.

22. Глух О. С. Фазові рівноваги та властивості проміжних сполук у системі $Tl_2Se-GeSe_2-SnSe_2$: автореф. дис. ... канд. хім. наук : 02.00.01. Ужгород, 2007. 18 с.

23. Квазіпотрійні халькогенідні системи. Т.1 : монографія / Олексюк І. Д., Парасюк О. В., Піскач Л. В. та ін. Луцьк : Вежа, 1999. 168 с.

24. Селезень А. О. Фазові рівноваги в системах $Tl_2Se-CdSe-Si(Ge, Sn)Se_2$ та споріднених, кристалічна структура і властивості проміжних фаз : дис. ... д-ра філос. : 102. Луцьк, 2024. 176 с.

25. Селезень А. О., Піскач Л. В. Фізико-хімічна взаємодія в системах $Tl_2Ge(Sn)Se_3-Zn(Cd)Se$ при 570 К. *Сучасні тенденції розвитку науки (частина III)* : тези доп. Міжн. наук. конф., м. Київ, 25–26 квітня 2020 р. Київ : МІЦНІД, 2020. С. 28–30.

26. Tl_2S : Re-Determination of Crystal Structure and Stereochemical Discussion / Giester G., Lengauer C. L., Tillmanns E., Zemann J. *J. Solid State Chem.* 2002. Vol. 168. P. 322–330.

27. Abrykosov N. Kh., Bankyna V. F., Poretskaia L. V. i dr. *Poluprovodnykovyye khalkohenydy i splavy na ikh osnove*. Moskva : Nauka, 1975. 219 s.

28. Eulenberg G. Die Kristallstruktur des Thallium (I) thiogermanats Tl_4GeS_4 . *Z. Krist.* 1977. Vol. 145. P. 427–436.

29. Eulenberg G. Tetrathallium (I)-di-mue-thio-tetrathiodigermanate. *Acta Cryst. B.* 1978. Vol. 34. P. 2614–2616.

30. Eulenberg G. $Tl_4Ge_4Se_{10}$, ein Thallium(I)selenogermanat mit adamantanalogem Anion $(Ge_4Se_{10})^{(4-)}$. *Z. Naturforsch. B.* 1981. Vol. 36. P. 521–523.

31. Susa K., Steinfink H. Cd_4GeS_6 , a new defect tetrahedral structure type. *Inorg. Chem.* 1971. Vol. 10, № 8. P. 1754–1756.

32. Піскач Л., Селезень А., Мороз М., Гулай Л. Фізико-хімічна взаємодія в системі $\text{Ti}_2\text{S}-\text{CdS}-\text{GeS}_2$. *XXI International Conference on Inorganic Chemistry Ukraine (XXI ICICU) : book of abstracts of XXI Intern. Conf. on Inorg. Chemistry Ukraine (XXI ICICU)*. Uzhhorod sity, 2024. P. 164.

33. Klepp K. O. Darstellung und Kristallstruktur von Ti_4TiS_4 , Ti_4SnS_4 und Ti_4TiSe_4 . *Z. Naturforsch. B.* 1984. Vol. 39. P. 705–712.

34. Klepp K. O. Ti_2SnS_3 – ein Thiostannat mit $(\text{SnS}_3^{(2-)})$ Ketten. *Monatsh. Chem.* 1984. Vol. 115. P. 1133–1142.

35. Eulenberger G. $\text{Ti}_2\text{Sn}_2\text{S}_5$, ein Thallium(I)thiostannat(IV) mit fünffach koordiniertem Zinn. *Z. Naturforsch. B.* 1981. Vol. 36. P. 687–690. DOI: <https://doi.org/10.1515/znb-1981-0607>.

36. Селезень А., Піскач Л. Взаємодія по перерізах $\text{Ti}_4\text{Si}(\text{Ge},\text{Sn})\text{Se}_4-\text{CdSe}$. *Актуальні проблеми хімії, матеріалознавства та екології : тези доп. Міжн. наук. конф., м. Луцьк, 1–3 червня 2023 р. Луцьк, 2023. С. 105–106.*

37. Selezen A., Piskach L., Gulay L. The $\text{Ti}_2\text{Se}-\text{CdSe}-\text{SiSe}_2$ system. *XV international conference on crystal chemistry of intermetallic compounds (IMC-XV) : тези доп. Міжн. конф., м. Львів, 25–27 вересня 2023 р. Львів : Вид-во ЛНУ ім. І.Франка, С. 69.*

38. Selezen A., Kogut Y., Piskach L., Gulay L. New Quaternary Chalcogenides $\text{Ti}_2\text{M}^{\text{II}}\text{M}^{\text{IV}}_3\text{Se}_8$ and $\text{Ti}_2\text{M}^{\text{II}}\text{M}^{\text{IV}}\text{X}_4$. 2020. *MPDI: Proceedings*. Vol. 62. P. 3. DOI: <https://doi.org/10.3390/proceedings2020062003>.

39. Selezen A. O., Moroz M. V., Piskach L. V. Phase equilibria in the quaternary $\text{Ti}_2\text{Se}-\text{CdSe}-\text{SiSe}_2$ system. *Journal of Physics and Chemistry of Solid State* (in press).

40. Stasova M. M., Vainshtein B. K. Elektronograficheskoe opredelenye struktury Ti_2Se . *Krystallografiya*. 1958. T. 3, № 2. S. 141–147.

41. Wang J., Marple M., Lee K. та ін. Synthesis, crystal structure, and advanced NMR characterization of a low temperature polymorph of SiSe_2 . *J. Mater. Chem. A*. 2016. Vol. 4, No 29. C. 11276–11283. DOI: <https://doi.org/10.1039/C6TA04085C>.

42. Eulenberger G. Structures of Tetrathallium (I) Tetrathiosilicate (IV) and Tetrathallium (I) Tetraselenosilicate (IV). *Acta Cryst. C*. 1986. Vol. 42. P. 528–534.

43 Lazarev V. B., Peresh E. Yu., Starosta V. Y. Fazovyye ravnovesiya v sistemakh $\text{Ti}_2\text{S}(\text{Se})\text{--}\text{SiS}_2(\text{Se}_2)$. *Zhurn. neorh. khimii*. 1983. T. 28, № 8. S. 2097–2099.

44. O. V. Parasyuk, I. D. Olekseyuk, L. D. Gulay, L. V. Piskach. Phase diagrams of the $\text{Ag}_2\text{Se}\text{--}\text{Zn}(\text{Cd})\text{Se}\text{--}\text{SiSe}_2$ systems and crystal structure of the Cd_4SiSe_6 compound. *JAAC*. 2003. Vol. 354, No 1–2, P. 138–142. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0925-8388\(02\)01358-0](https://doi.org/10.1016/S0925-8388(02)01358-0).

45. Selezen A. O., Olekseyuk I. D., Myronchuk G. L., Smitiukh O. V., Piskach L. V. Synthesis and structure of the new semiconductor compounds $\text{Ti}_2\text{B}^{\text{II}}\text{D}^{\text{IV}}\text{X}_4$ ($\text{B}^{\text{II}}\text{--}\text{Cd, Hg}$; $\text{D}^{\text{IV}}\text{--}\text{Si, Ge}$; $\text{X--}\text{Se, Te}$) and isothermal sections of the $\text{Ti}_2\text{Se}\text{--}\text{CdSe}\text{--}\text{Ge}(\text{Sn})\text{Se}_2$ systems at 570 K. 2020. *J. of Solid State Chem*. Vol. 289. P. 121422. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2020.121422>.

46. Selezen A. O., Moroz M. V., Piskach L. V. Phase equilibria in the quaternary $\text{Ti}_2\text{Se}\text{--}\text{CdSe}\text{--}\text{GeSe}_2$ system. *Journal of Phase Equilibria and Diffusion* (in press).

47. Селезень А. О. Піскач Л. В. Взаємодія у квазіпотрійній системі $\text{Ti}_2\text{Se}\text{--}\text{CdSe}\text{--}\text{SnSe}_2$. *Наук. вісник Ужгород. ун-ту. Сер. Хімія*. 2023. Т. 50, № 2. С. 16–26. DOI: <https://doi.org/10.24144/2414-0260.2023.2.16-26>.

48. Selezen A. O., Piskach L. V., Parasyuk O. V. et al. The $\text{Ti}_2\text{SnSe}_3\text{--}\text{CdSe}$ System and the Crystal Structure of the $\text{Ti}_2\text{CdSnSe}_4$ Compound. *J. Phase Equilib. Diffus.* 2019. Vol. 40. P. 797–801. DOI: <https://doi.org/10.1007/s11669-019-00770-8>.

49. Jaulmes S., Houenou P. Structure cristalline du seleniure d'étain(IV) et de thallium(I): Ti_2SnSe_3 . *Mater. Res. Bull.* 1980. Vol. 15. P. 911–915. DOI: [https://doi.org/10.1016/0025-5408\(80\)90215-9](https://doi.org/10.1016/0025-5408(80)90215-9).

50. Akinocho G., Houenou P., Oyetola S., Eholie R., Jumas J. C., Olivier-Fourcade J., Maurin M. Etude structurale de Ti_4SnSe_4 . *J. Solid State Chem.* 1991. Vol. 93. P. 336–340 DOI: [https://doi.org/10.1016/0022-4596\(91\)90307-4](https://doi.org/10.1016/0022-4596(91)90307-4).

51. Селезень А. О., Олексеюк І. Д., Піскач Л. В. Система $\text{Ti}_2\text{SiTe}_3\text{--CdTe}$. *Актуальні проблеми фундаментальних наук* : тези доп. IV Міжн. наук. конф. Луцьк-Світязь, м. Луцьк, 01–05 червня 2021 р. Луцьк, 2021. С. 115–116.

52. Selezen A., Moroz M., Kogut Y., Smitiukh O., Kordan V., Piskach L. Phase Equilibria in the $\text{Ti}_2\text{Te--SiTe}_2$ and $\text{Ti}_2\text{SiTe}_3\text{--Cd(Hg)Te}$ Systems. *Phys. and Chem. of Solid State*. 2024. Vol. 25, No 3. P. 656–663.

53. Мозолюк М. Ю., Олексеюк І. Д., Піскач Л. В., Федорчук А. О., Парасюк О. В. *Особливості фізико-хімічної взаємодії у системі $\text{Ti}_2\text{Se--HgSe--GeSe}_2$* : тези доп. XVIII укр. конф. з неорган. хімії за участю закордонних учених, м. Харків, 27 червня–1 липня 2011 р. Харків, 2012. С. 271.

54. Mozolyuk M. Yu., Piskach L. V., Fedorchuk A. O., Olekseyuk I. D., Parasyuk O. V. Physico-chemical interaction in the $\text{Ti}_2\text{Se--HgSe--D}^{\text{IV}}\text{Se}_2$ ($\text{D}^{\text{IV}}\text{--Si, Sn}$). *Mater. Res. Bull.* 2012. Vol. 47. P. 3830–3834.

55. Мозолюк М. Ю. Фазові рівноваги та властивості фаз у системах $\text{Ti}_2\text{X--B}^{\text{II}}\text{X--D}^{\text{IV}}\text{X}_2$ і $\text{TiC}^{\text{III}}\text{X}_2\text{--D}^{\text{IV}}\text{X}_2$ ($\text{B}^{\text{II}}\text{--Hg, Pb}$; $\text{C}^{\text{III}}\text{--Ga, In}$; $\text{D}^{\text{IV}}\text{--Si, Ge, Sn}$; X--S, Se) : дис. ... канд. хім. наук : 02.00.01. Ужгород, 2013. 250 с.

56. Мозолюк М. Ю. Взаємодія компонентів у системі $\text{Ti}_2\text{S--HgS--SnS}_2$. *Молода наука Волині: пріоритети та перспективи досліджень* : матеріали VI Міжнар. наук.-практ. конф. студентів і аспірантів, м. Луцьк, 14–15 травня 2012 р., Луцьк, 2012. С. 120–121.

57. Мозолюк М. Ю. Фазові рівноваги в системі $\text{Ti}_2\text{Se--HgSe--SnSe}_2$ при 520 К. *Молода наука Волині: пріоритети та перспективи досліджень* : матеріали V Міжнар. наук.-практ. конф. студентів і аспірантів, м. Луцьк, 10–11 травня 2011. Луцьк, 2012. С. 307–308.

58. Мозолюк М. Ю., Піскач Л. В., Федорчук А. О., Парасюк О. В. Фазові рівноваги та кристалічна структура тетрарної фази у системі $\text{Ti}_2\text{S--HgS--SnS}_2$. *Applied physico-inorganic chemistry* : collected abstracts, Sevastopol city, 2–10 October. Sevastopol, 2011. С. 151.

59. Олексеюк І. Д., Мозолюк М. Ю., Піскач Л. В., Парасюк О. В. Фазові рівноваги в системах $Tl_2S(Se)-HgS(Se)-SnS(Se)_2$ при 520 К. *Наук. вісн. Волин. нац. ун-ту ім. Лесі Українки*. 2010. № 30. С. 19–21.

60. Селезень А. О., Олексеюк І. Д., Піскач Л. В. Система Tl_2SiTe_3-HgTe . *Current problems of chemistry, materials science and ecology* : тези доп. І Міжн. наук. конф. м. Луцьк, 12–14 травня 2021 р. Луцьк, 2021. С. 116–117. URL: <https://evnuir.vnu.edu.ua/bitstream/123456789/19987/1/116-117.pdf> (дата звернення: 10.11.2024).

61. Системи Tl_2X-BX_2 ($B - Si, Ge, Sn, Pb; X - S, Se, Te$): фазові рівноваги та кристалічна структура проміжних сполук : монографія / І. Є. Барчій та ін. Ужгород : Говерла, 2019. 100 с.

62. Олексеюк І. Д., Мозолюк М. Ю., Піскач Л. В., Літвінчук М. Б., Парасюк О. В. Взаємодія компонентів у системах, утворених халькогенідами $Tl(I)$, $Hg(II)$, $Pb(II)$, $Si(IV)$. *Наук. вісн. Волин. нац. ун-ту ім. Лесі Українки*. 2012. № 17. С. 62–69. URL: <https://evnuir.vnu.edu.ua/handle/123456789/5784> (дата звернення: 10.11.2024).

63. Олексеюк І. Д., Мозолюк М. Ю., Піскач Л. В., Парасюк О. В. Фізико-хімічна взаємодія в системах $Tl_2X-PbX-SnX_2$ ($X - S, Se$) за 520 К. *Наук. вісн. Волин. нац. ун-ту ім. Лесі Українки*. 2011. № 14. С. 40–45.

64. Мозолюк М. Ю., Олексеюк І. Д., Піскач Л. В., Федорчук А. О., Парасюк О. В. Кристалічна структура тетрарних фаз системи $Tl_2S-PbS-GeS_2$. *Львівські хімічні читання* : зб. наук. праць за матеріалами XVIII наук. конф. м. Львів, 28 травня–01 червня 2011. Львів, 2011. Н50.

65. Mozolyuk M. Yu., Piskach L. V., Fedorchuk A. O., Olekseyuk I. D., Parasyuk O. V. Phase equilibria in the $Tl_2S-PbS-GeS_2$ system and crystal structure of $Tl_{0.5}Pb_{1.75}GeS_4$. *Chem. Met. Alloys*. 2012. Vol. 5. P. 37–41. URL: <http://publications.lnu.edu.ua/chemetal/ejournal22/CMA0368.pdf> (date of access: 10.11.2024).

66. Iyer G., Aitken J. A., Kanatzidis M. G. Noncentrosymmetric Cubic Thio- and Selenogermanates: $A_{0.5}M_{1.75}GeQ_4$ ($A: Ag, Cu, Na; M: Pb, Eu; Q: S, Se$). *Solid State Sci.*

2004. Vol. 6. P. 451–459. URL: https://chemgroups.northwestern.edu/kanatzidis/Reprints/Ag0.5Pb1.75GeQ4_SSS.pdf (accessed: 10.11.2024).

67. Гетерогенні рівноваги / І. Є. Барчій та ін. Ужгород : Закарпаття, 2003. 212 с.

68. Мозолюк М. Ю., Олексеюк І. Д., Федорчук А. О. Кристалічна структура тетрарних фаз $Tl_2B^{II}D^{IV}X_4$ (B^{II} – Hg, Pb; D^{IV} – Si, Ge, Sn; X – S, Se). *Сучасні проблеми хімії* : тези доп. XIII Всеукр. конф. студентів та аспірантів, м. Київ, 25–26 квітня 2012 р. Київ, 2012. С. 23.



ДОДАТКИ

Додаток А

Основні типи діаграм стану за Розебомом для двохкомпонентних систем

Класифікація діаграм стану систем на основі двох компонентів, розроблена нідерландським хіміком та фізиком Х. В. Розебомом (24 жовтня 1854 – 2 лютого 1907, Амстердам), який до того ж був одним з основних зачинателів фізико-хімічного аналізу, що проклав основні фундаментальні складові цієї наукової дисципліни, коли він досліджував фізико-хімічну взаємодію у двокомпонентних системах ще під керівництвом свого наставника Я.Х. Вант-Гофа.

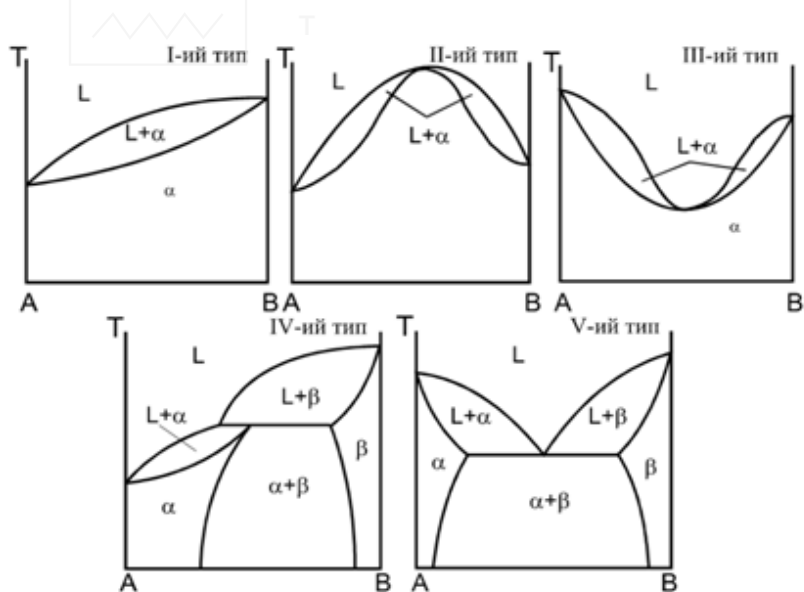


Рис. А. Типи діаграм стану за Розебомом для двохкомпонентних систем

Отож, найголовніші типи взаємодії в двокомпонентних конденсованих системах згідно з Розебомом були поділені на п'ять найпоширеніших типів, представлених на рис. А:

I тип взаємодії – діаграми стану двокомпонентних систем з необмеженою взаємною розчинністю компонента А у компоненті В;

II тип взаємодії – діаграми стану двокомпонентних систем з максимумом розчинності компонентів;

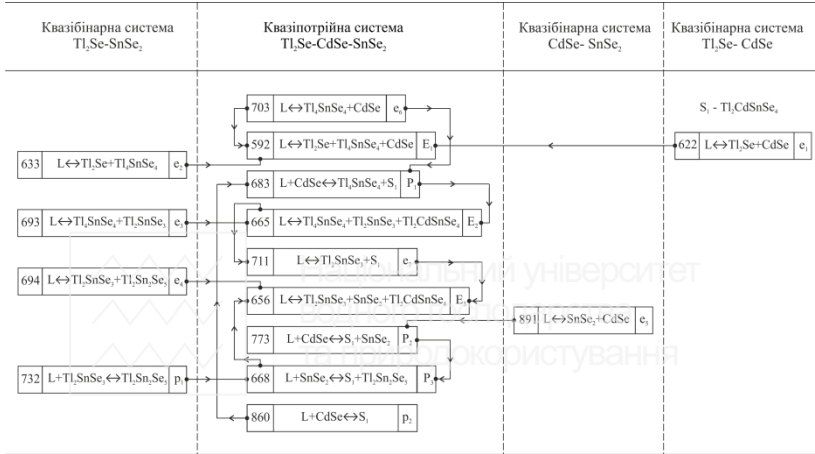
III тип взаємодії – діаграми стану двокомпонентних систем з мінімумом розчинності компонентів;

IV тип взаємодії – діаграми стану двокомпонентних систем з перитектичним типом взаємодії компонентів; для цього типу взаємодії характерно існування нестійкої сполуки у твердому стані до температури розкладу, яку називають перитектичною температурою, для якої є характерним, що при цій температурі при нагріванні твердої сполуки відбувається реакція розкладання її на двокомпонентний розплав та кристали компонента В;

V тип взаємодії – діаграми стану двокомпонентних систем з евтектичним типом взаємодії компонентів (*Дані взято з Вікіпедії*).

Додаток Б

Нонваріантні процеси у квазіпотрійній системі $\text{Ti}_2\text{S}-\text{CdSe}-\text{SnSe}_2$



Наукове видання

*Селезень Андрій Олегович
Піскач Людмила Василівна*

**СИСТЕМИ $Tl_2X-B^{II}X-D^{IV}X_2$
(B^{II} – Zn, Cd, Pb, Hg; D^{IV} – Si, Ge, Sn; X – S, Se, Te).**

ТОМ 1. ФАЗОВІ РІВНОВАГИ

Монографія

*Видавець і виготовлювач
Національний університет
водного господарства та природокористування
вул. Соборна, 11, м. Рівне, 33028.*

*Свідоцтво про внесення суб'єкта видавничої справи до
державного реєстру видавців, виготівників і
розповсюджувачів видавничої продукції РВ № 31 від
26.04.2005 р.*