

Барчій І.С., Малаховська Т.О., Переш Є.Ю., Сабов М.Ю., Філеп М.Й.

*Системи  $Tl_2X-BX_2$ ,  $Tl_2X-BX$  ( $B - Si, Ge, Sn, Pb$ ;  $X - S, Se, Te$ ): фазові рівноваги та кристалічна структура проміжних сполук*

Ужгород 2019

УДК 546:544.344:548.736(02.064)

С 40

**Системи  $Tl_2X-BX_2$ ,  $Tl_2X-BX$  (В – Si, Ge, Sn, Pb; X – S, Se, Te): фазові рівноваги та кристалічна структура проміжних сполук:** монографія / Барчій І.Є., Малаховська Т.О., Переш Є.Ю., Сабов М.Ю., Філеп М.Й. Ужгород: Вид-во УжНУ «Говерла», 2019. 100 с.

**ISBN 978-617-7333-92-9**

Рецензенти:

Федорчук А.О., д.х.н., професор, Львівський національний університет ветеринарної медицини та біотехнологій імені С.З. Гжицького, м.Львів, Україна

Марцинко О.Є., д.х.н., професор, Одеський національний університет імені І.І. Мечникова, м.Одеса, Україна

*Рекомендовано до друку Вченою радою  
ДВНЗ «Ужгородський національний університет»  
(протокол № 9 від 17 вересня 2019 року)*

Наукове видання містить відомості щодо фізико-хімічних взаємодій у трикомпонентних системах  $Tl-B-X$  (В – Si, Ge, Sn, Pb; X – S, Se, Te), які досліджені авторами та представлені у науковій періодиці. Аналіз характеру взаємодії базується на дослідженні фазових рівноваг вздовж квазібінарних перерізів  $Tl_2X-BX_2$ ,  $Tl_2X-BX$ , природи проміжних (бінарних та тернарних) сполук, характеру плавлення, формування відповідних твердих розчинів на їх основі та вивченні кристалічної структури. Опис бінарних та тернарних систем містить коротку інформацію щодо типу діаграм стану, можливих фазових перетвореннях та фізико-хімічної взаємодії компонентів, методів дослідження та синтезу.

Рекомендована науковцям, щро працюють у галузі неорганічного матеріалознавства, аспірантам та студентам хімічних спеціальностей.

ISBN 978-617-7333-92-9

© Барчій І.Є., Малаховська Т.О.,  
Переш Є.Ю., Сабов М.Ю., Філеп М.Й.,  
2019

## Зміст

Перелік умовних позначень	5
Вступ	6
1. Бінарні халькогеніди	8
1.1. Халькогеніди Талію	8
1.2. Халькогеніди Силіцію	10
1.3. Халькогеніди Германію	13
1.4. Халькогеніди Стануму	15
1.5. Халькогеніди Плюмбуму	18
2. Системи Tl–B–X (B – Si, Ge, Sn, Pb, X – S, Se, Te)	22
2.1. Потрійні системи Tl–Si–X	22
2.2. Потрійні системи Tl–Ge–X	22
2.3. Потрійні системи Tl–Sn–X	23
2.4. Потрійні системи Tl–Pb–X	24
3. Взаємодія компонентів на квазібінарних перерізах $Tl_2X-BX_2$ та $Tl_2X-BX$ (B – Si, Ge, Sn, Pb, X – S, Se, Te)	26
3.1. Системи $Tl_2X-BX_2$	26
3.1.1. Системи $Tl_2X-SiX_2$	26
3.1.2. Системи $Tl_2X-GeX_2$	30
3.1.3. Системи $Tl_2X-SnX_2$	34
3.2. Системи $Tl_2X-BX$	37
3.2.1. Системи $Tl_2X-GeX$	37
3.2.2. Системи $Tl_2X-SnX$	37
3.2.3. Системи $Tl_2X-PbX$	42
4. Кристалічна структура проміжних тернарних сполук у системах $Tl_2X-BX_2$ , $Tl_2X-BX$ (B – Si, Ge, Sn, Pb; X – S, Se, Te)	48

4.1. Сполуки типу $Tl_4BX_4$	50
4.2. Сполуки типу $Tl_2BX_3$	58
4.3. Сполуки типу $Tl_2B_2X_5$	66
4.4. Сполуки типу $Tl_4BX_3$	70
Література	76

### *Перелік умовних позначень*

Табл.	–	таблиця
Рис.	–	рисунок
ПГ	–	просторова група
СТ	–	структурний тип
$a, b, c$	–	параметри кристалічної ґратки
$Z$	–	число формульних одиниць в елементарній комірці
ДТА	–	диференціальний термічний аналіз
КДТА	–	кількісний диференціальний термічний аналіз
РФА	–	рентгенівський фазовий аналіз
НТМ	–	низькотемпературна модифікація
ВТМ	–	високотемпературна модифікація
$T_{\text{пл}}$	–	температура плавлення
$d$	–	густина
рент.	–	рентгенівська
експ.	–	експериментальна
Е.Р.С.	–	електрорушійна сила
$\alpha_T$	–	коефіцієнт термо-ЕРС
$\rho$	–	питомий опір
$\sigma$	–	електропровідність
ZT	–	термоелектрична добротність
НРТР	–	неперервний ряд твердих розчинів
ДКО	–	друге координаційне оточення
No.	–	номер атома у кристалічній структурі
OX	–	ступінь окиснення
SITE	–	кристалографічні позиції атома

## *Вступ*

Одним із основних завдань сучасного неорганічного матеріалознавства є одержання нових функціональних матеріалів з комплексом необхідних і передбачуваних властивостей. Це стимулює науковців до проведення всеохоплюючих досліджень у напрямку синтезу нових тернарних і більш складних неорганічних сполук [1-4]. Основні напрямки одержання нових речовин базується на принципах «хімічного дизайну»:

- варіації та ускладненні складу хімічних сполук;
- одержанні композитних систем на основі твердих розчинів та евтектичних сумішей;
- зміні та оптимізації технологічних умов синтезу сполук.

Наукові роботи в зазначеному напрямку приводять до ускладнення досліджуваних систем і, відповідно, сполук, які в них утворюються. Теоретичне обґрунтування одержання нових речовин, з передбачуваними характеристиками, базується на всебічному вивченні характеру фізико-хімічної взаємодії в багатокомпонентних системах, що дозволяє виявити залежності між складом та властивостями [5]. Поряд із одержанням нових проміжних складних сполук, значна увага приділяється утворенню твердих розчинів на основі вихідних і проміжних фаз, оскільки в області однорідності спостерігається неперервна зміна властивостей від складу, а також встановленню координат нонваріантних рівноваг на основі евтектичних процесів. Це сприяє створенню на їх основі перспективних з практичної точки зору матеріалів з прогнозованими характеристиками [6]. Особлива увага приділяється вивченню кристалічної структури сполук, оскільки електрофізичні, оптичні властивості твердотільних матеріалів дуже чутливі до їх будови – елементів макро- (кристалічної будови, типу хімічного зв'язку) і мікроструктури (ступеня порушення стехіометрії, утворення дефектів).

У багатьох випадках виготовлені на основі складних матеріалів напівпровідникові пристрої за своїми характеристиками переважають

електронні прилади, робочими матеріалами у яких виступають елементарні напівпровідники. На зміну елементарним напівпровідникам прийшли бінарні халькогенідні алмазоподібні напівпровідники в системах  $A^{III}-B^V$ ,  $A^{II}-B^{VI}$ ,  $A^I-B^{VII}$  [4]. Функціональні матеріали на їх основі знайшли широке використання завдяки високій термоелектричній ефективності ( $PbTe$ ,  $Sn_{1-x}Pb_xTe$ ,  $Sb_2Te_3$ ,  $Bi_2Se_3$ ,  $Bi_2Te_3$ ), прозорості в ІЧ- та УФ-ділянках спектру ( $PbS$ ,  $PbSe$ ), в якості акусто-, електрооптичних, нелінійних оптичних та анізотропних напівпровідникових елементів ( $CdS$ ,  $ZnS$ ,  $ZnSe$ ,  $ZnTe$ ,  $GaP$ ,  $GaAs$ ,  $GaSb$ ,  $InP$ ,  $InAs$ ,  $InSb$ ), а також як фотоелементи, люмінофори, генератори та перетворювачі випромінювання ( $Ag_2S$ ,  $Ag_2Se$ ,  $GaAs$ ,  $Al_2O_3$ ) [7-10].

У даному аспекті, певний науковий інтерес представляють потрібні системи  $III-B^{IV}-C^{VI}$  (де  $B^{IV}-Si, Ge, Sn, Pb$ ;  $C^{VI}-S, Se, Te$ ). Беручи до уваги електронну будову атомів, йонні, ковалентні радіуси, електронегативності складових елементів, кристалохімічні дані бінарних сполук можна передбачити, що трикомпонентні системи  $III-B^{IV}-C^{VI}$  є перспективними у плані реалізації бінарних, тернарних, тетрарних фаз та твердих розчинів на їх основі. Вдале поєднання у складних сполуках найбільш характерних властивостей вихідних компонентів, може суттєво розширити коло перспективних матеріалів для електронної техніки з прогнозованими властивостями.

## *1. Бінарні халькогеніди*

### *1.1. Халькогеніди Талію*

**Система Tl–S.** Фізико-хімічна взаємодія у системі Tl–S вивчалась неодноразово, а відповідні діаграми стану представлені у роботах [11-15]. У системі Tl–S вказується на існування ряду бінарних сполук  $Tl_2S$ ,  $Tl_4S_3$ ,  $TlS$ ,  $TlS_2$ ,  $Tl_2S_5$ ,  $Tl_8S_{17}$  та  $Tl_2S_3$ . Однак останні дослідження [15] підтверджують існування фаз:  $Tl_2S$ ,  $Tl_4S_3$ ,  $TlS$ ,  $Tl_2S_3$ ,  $Tl_2S_5$ .

Згідно роботи [15], сполуки  $Tl_2S$  (727 К) та  $TlS$  (507 К) володіють конгруентним, а інші бінарні фази інконгруентним характером плавлення. Конгруентний характер плавлення  $TlS$  вказується лише у роботі [15].

$Tl_2S$  шарувата речовина блакитно-чорного кольору із металічним блиском [11,16-18], яку отримують сплавленням стехіометричних кількостей талію та сірки у вакуумованих ампулах [11,16,18].

$Tl_2S$  кристалізується у тригональній сингонії [11,16,19-21]. Густина  $Tl_2S$  становить  $8,4 \text{ г/см}^3$  [11].

$Tl_2S$  володіє високими фотоелектричними властивостями [22] з необоротною втратою fotocутливості  $\approx 50-70\%$  [11]. Шарувата структура  $Tl_2S$  обумовлює високу анізотропність властивостей: у температурному інтервалі 170–430 К електропровідність вздовж спайності кристалу  $Tl_2S$  становить  $\sigma_{\parallel} = 4.73 \times 10^{-5} \text{ См}$ , а перпендикулярно до площини спайності –  $\sigma_{\perp} = 8.82 \times 10^{-5} \text{ См}$  [16]. Оптична ширина забороненої зони  $Tl_2S$  становить:  $1.04 \pm 0.02 \text{ еВ}$  за температури  $\sim 290-298 \text{ К}$  [17], коефіцієнт термо-Е.Р.С. становить  $1000 \text{ мкВ} \times \text{град}$  [11].  $Tl_2S$  електроактивний, має перспективне використання в електрокаталізі, у якості сенсорів [21] та фотокаталізі [23].

**Система Tl–Se.** Діаграма стану системи Tl–Se характеризується утворенням трьох фаз –  $Tl_2Se$ ,  $TlSe$  та  $Tl_2Se_3$  [12,13,24].  $Tl_2Se$  і  $TlSe$  плавляться конгруентно при 661 та 603 К, а  $Tl_2Se_3$  розкладається за перитектичною реакцією при 547 К. Останні дослідження системи Tl–Se не підтверджують



існування сполуки  $\text{Tl}_2\text{Se}_3$  [25-29]. У роботі [29] вказується на існування фази  $\text{Tl}_5\text{Se}_3$ , а згідно з [25] область гомогенності фази  $\text{Tl}_2\text{Se}$  простягається до складу  $\text{Tl}_5\text{Se}_3$  ( $\gamma$ -фаза). Авторами [28,29] встановлено інконгруентний характер плавлення фази  $\text{Tl}_2\text{Se}$  (520 K).

Густина  $\text{Tl}_2\text{Se}$   $9,65 \text{ г/см}^3$  [30], ширина забороненої зони  $0.55 \text{ eV}$  (350–500K) [31]. Електропровідність  $\text{Tl}_2\text{Se}$  є анізотропною та має наступні показники:  $\sigma_{\parallel}=4.1 \times 10^{-5} \Omega^{-1} \times \text{см}^{-1}$  та  $\sigma_{\perp}=2.51 \times 10^{-5} \Omega^{-1} \times \text{см}^{-1}$  при кімнатній температурі [31].

**Система Tl–Te.** Фізико-хімічна взаємодія у системі Tl–Te досліджена неодноразово, а відповідні діаграми стану представлені у роботах [12, 13, 32-38]. Однозначно встановлено існування фаз  $\text{TlTe}$  і  $\text{Tl}_2\text{Te}_3$  що перитектично розкладаються при 573 та 511 K відповідно [12,13,33-38].

Відомості, щодо існування фаз  $\text{Tl}_2\text{Te}$  та  $\text{Tl}_5\text{Te}_3$  є суперечливими, оскільки у роботах [13,33,34,37] вказується лише на існування  $\gamma$ -фази із широкою областю гомогенності, що формально відповідає складу  $\text{Tl}_5\text{Te}_3$ , а у роботах [12,35,36,38] на існування евтектики між фазами  $\text{Tl}_2\text{Te}$  та  $\text{Tl}_5\text{Te}_3$ . Згідно [13],  $\text{Tl}_2\text{Te}$  – це єдина сполука, що в інтервалі концентрацій 31–70 ат.% Te, зберігає термічну стійкість у розплаві.

Згідно останніх робіт [35,36,38], сполуки  $\text{Tl}_2\text{Te}$  та  $\text{Tl}_5\text{Te}_3$  є індивідуальними фазами з конгруентним характером плавлення при 689 та 716 K відповідно. Области гомогенності фаз  $\text{Tl}_2\text{Te}$  і  $\text{Tl}_5\text{Te}_3$  становлять 66.7 і 62.5-65.5 мол.% Tl відповідно [38].

Густина  $\text{Tl}_2\text{Te}$   $9.08 \text{ г/см}^3$  [39], а  $\text{Tl}_5\text{Te}_3$  –  $9.20 \text{ г/см}^3$  [40]. Згідно [39],  $\text{Tl}_2\text{Te}$  не стійкий на повітрі та з часом розкладається на  $\text{Tl}_5\text{Te}_3$  та оксиди талію.

Авторами [40] встановлено, що питомий опір  $\text{Tl}_5\text{Te}_3$  становить  $0.01 \text{ Ом} \times \text{м}$ , теплопровідність  $3.6 \text{ Вт} \times \text{м}^{-1} \times \text{К}^{-1}$ , а коефіцієнт термо-Е.Р.С  $12.8 \text{ мкВ/град}$ .

Узагальнені дані, щодо кристалічної структури фаз, які реалізуються у системах Tl–X, представлені у *Табл.1*.

Таблиця 1. Кристалічна структура сполук, що утворюються у системах Tl–S(Se,Te)

Фаза	ПГ	Параметри комірки, Å					Літ.
		a	b	c	$\beta^\circ$	Z	
Tl <sub>2</sub> S	R3h	12,150		18,190		27	[20]
Tl <sub>4</sub> S <sub>3</sub>	P2 <sub>1</sub> /a	7.972	7.757	13.03	103.99	4	[41]
TlS	I4/mcm	7.785		6.802		4	[42]
Tl <sub>2</sub> S <sub>5</sub>	P2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub>	6.660	16.70	6.538		4	[43]
TlS <sub>2</sub>	P4 <sub>2</sub> /ncm	23.17		54.27		2.66	[44]
Tl <sub>2</sub> Se	P4/ncc	8.54		12.71		4	[45]
	P4/nS	8.54		12.38		4	[46]
TlSe	I4/mcm	8.02		7.00		8	[47]
Tl <sub>2</sub> Te <sub>3</sub>	C2/c	13.275	6.562	7.918	107.14	4	[48]
	Cc	17.413	6.552	7.91	133.16	4	[49]
TlTe	I4/mcm	12.954		6.178		16	[50]
Tl <sub>2</sub> Te	I4/mcm	8.931		12.609		10	[40]
	C2/c	15.662	8.987	31.196	100.761	44	[39]
Tl <sub>5</sub> Te <sub>3</sub>	I4/mcm	8.917		12.613		4	[51]

## 1.2. Халькогеніди Силіцію

**Система Si–S.** Дані щодо фазових рівноваг у системі Si–S є обмеженими, а відповідна діаграма стану побудована лише орієнтовно та представлена у роботах [11,13,52,53]. Це пов'язано із відсутністю системних досліджень даної системи та гідролізом відповідних сплавів на повітрі [11,52,53].

У роботах [11,13,52-58] описані сполуки складів SiS<sub>2</sub> та SiS. Найбільш вивченими є властивості силіцій (IV) сульфїду SiS<sub>2</sub>. Це біла або жовта волокниста речовина [11] з конгруентним характером плавлення (1363K) [11-13,52-54]. SiS<sub>2</sub> отримують при сплавлянні 1373–1473 K стехіометричних кількостей Si та S [11,13,52,53].

Силіцій (II) сульфід SiS – біла аморфна речовина, яку отримують взаємодією SiS<sub>2</sub> з елементарним силіцієм у вакуумі при температурі 1123К [13,52,53]. Згідно [57], SiS є метастабільною фазою та помітно диспропорціонує (вище 1223 К) за реакцією SiS<sub>2</sub> ↔ SiS + S.

При плавленні суміші елементарних кремнію та сірки під високим тиском (25-80 кбар), вдається отримати стекла із співвідношенням компонентів Si : S від 1 : 1 до 1 : 2.2 [13]. Синтез SiS<sub>2</sub> та SiS під високим тиском приводить до збільшення стабільності бінарних сульфідів відносно гідролізу [11,52].

Відомості щодо кристалічної структури SiS відсутні. SiS<sub>2</sub> існує у двох кристалічних модифікаціях: α-SiS<sub>2</sub> кристалізується у ромбічній сингонії, а при плавленні (1573 К) при тиску понад 4 ГПа утворюється тетрагональна модифікація [11,13,55]. У роботі [59] повідомляється про існування ще двох моноклінних модифікацій SiS<sub>2</sub> (*P2<sub>1</sub>/c*), які утворюються під дією високого тиску (при 2.8 та 3.5 ГПа) та відрізняються способом сполучення тетраедрів [SiS<sub>4</sub>].

Особливості структура сполук SiS та SiS<sub>2</sub> представляють певний інтерес для квантово-хімічних розрахунків можливості реалізації моношарів та кластерів на основі даних сполук [60-63].

**Система Si–Se.** Відомості, щодо фазових рівноваг у системі Si–Se обмежені. У роботі [64] запропоновано діаграму стану системи Si–Se у якій вказується на існування сполук SiSe та SiSe<sub>2</sub>. Сполука SiSe<sub>2</sub> плавиться конгруентно при температурі 1243 К [52-54,64]. Фаза SiSe плавиться інконгруентно. Авторами [65] проведено дослідження системи Si–Se в інтервалі концентрацій 0–40 мол.% Si. Підтверджено існування та характер плавлення фази SiSe<sub>2</sub>. Фази SiSe та SiSe<sub>2</sub> легко гідролізують [13,52,53,55] з утворенням SiO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>Se та Se.

Сплави системи Si–Se схильні до склування [13,55]. Дослідженню структури стекел на основі SiSe та SiSe<sub>2</sub> присвячено ряд робіт [66-68].

У роботі [69], на основі досліджень оптичних властивостей монокристалів SiSe<sub>2</sub>, вказується на його відношення до напівпровідників з непрямым типом переходу.

Даних щодо кристалічної структури SiSe у літературі не знайдено, а SiSe<sub>2</sub> кристалізується у ромбічній сингонії [13,55,70]. У роботі [71] описані ще дві кристалічні модифікації SiSe<sub>2</sub> з різною координацією координаційних тетраедрів у структурі.

**Система Si–Te.** Система Si–Te досліджувалась неодноразово. Перші дослідження перерізу Si–Te показали на існування однієї фази Si<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>, що перитектично розкладається при температурі 1158 К [12,36,52-55,72] та зазнає поліморфного перетворення. Однак, останні дослідження перерізу Si–Te не лише підтвердили існування фази Si<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>, але і вказали на формування сполуки SiTe<sub>2</sub> [73-75]. Згідно [75] фази Si<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> та SiTe<sub>2</sub> утворюються за перитектичними реакціями Si<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> ↔ 2 Si + 3Te (956 К) та SiTe<sub>2</sub> ↔ Si<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> + Te (705 К) та зазнають поліморфного перетворення при 714 та 665 К відповідно. Фаза Si<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> червоного кольору. Обидві фази гідролізують на повітрі [52,53,76]. Про існування фази SiTe повідомляється у роботі [32], однак подальші дослідження це не підтвердили. Про область склоутворення у системі Si–Te повідомляється при 15-25% мол. % Si повідомляється в [13,55]. Si<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> [77] та SiTe<sub>2</sub> [74] кристалізується у тригональній сингонії, однак мають різні просторові групи.

Для монокристалічних (вирощені методом хімічних транспортних реакцій) та аморфних зразків Si<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> проведено дослідження ефекту Холла [76], електричного опору [72,76], коефіцієнта Зеєбека [72]. Активізувались дослідження щодо одержання та вивчення нанокристалічних зразків Si<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> [78-81].

Авторами [73] здійснено дослідження оптичних показників у діапазоні 0.5–2.5 мкм, вказано на його належність до напівпровідників з непрямым типом переходу.

Узагальнені дані, щодо кристалічної структури фаз, які реалізуються у системах Si–X, представлені у Табл.2.

Таблиця 2. Кристалічна структура сполук, що утворюються у системах Si–S(Se,Te)

Фаза	ПГ	Параметри комірки, Å				Літ.
		a	b	c	Z	
SiS <sub>2</sub>	Ibam	9.545	5.564	5.552	4	[70]
SiS <sub>2</sub> (фаза високого тиску)	I–42d	5.420		8.718	4	[56]
SiSe <sub>2</sub>	Ibam	9.669	5.998	5.851	4	[70]
Si <sub>2</sub> Te <sub>3</sub>	P–31c	7.43			4	[77]
SiTe <sub>2</sub>	P–3m1	4.2887		6.7330	1	[74]

### 1.3. Халькогеніди Германію

**Система Ge–S.** Система Ge–S характеризується утворенням двох сполук GeS та GeS<sub>2</sub>. Відповідні діаграми стану представлені у роботах [11,13,52,54, 82-86]. Однозначно підтверджено конгруентний характер плавлення GeS<sub>2</sub> (1123 К), щодо характеру плавлення GeS існують суперечності. Згідно [13,52,54,82,83] GeS плавиться інконгруентно при 931 К, а у роботах [11,84-86] вказується на конгруентний характер плавлення GeS (938 К). В інтервалі концентрацій 4-25 ат.% Ge існує область склоутворення [13,55].

GeS зазнає поліморфного перетворення  $\alpha$ -GeS $\rightarrow$  $\beta$ -GeS при 868 К [11,54,85,86]. Однак у роботах [13,52,83] вказується на наявність поліморфного перетворення у GeS<sub>2</sub> (793 К зі сторони GeS та 770 К з боку S) та його відсутність у GeS.

GeS<sub>2</sub> речовина білого кольору із сіруватим відтінком, отримують сплавленням елементарних компонентів двофазним методом [11]. Густина GeS<sub>2</sub> становить 3.01 г/см<sup>3</sup> [54]. GeS<sub>2</sub> отримують шляхом сплавлення стехіометричних кількостей елементарних компонентів при 1273 К [11].

GeS<sub>2</sub> відноситься до перспективних УФ-поляризованих фотодетекторів з високою анізотропією оптичних властивостей [87]. Згідно [11] GeS та GeS<sub>2</sub> володіють напівпровідниковими властивостями.

**Система Ge–Se.** Діаграма стану системи Ge–Se представлена в роботах [13,52,54,82-84,86,88,89] та характеризується існуванням двох сполук: GeSe та GeSe<sub>2</sub>. GeSe утворюється за перитектичною реакцією (948 K) та зазнає поліморфного перетворення (920 K), а GeSe<sub>2</sub> плавиться конгруентно при 1015 K. В концентраційному інтервалі збагаченій селеном (75-100 ат.% Se) спостерігається область склоутворення.

GeSe<sub>2</sub> речовина жовтого кольору, в залежності від методу отримання кристалізується у різних просторових групах [54]. У роботах [90,91] вказується на існування фази Ge<sub>4</sub>Se<sub>9</sub>.

Ширина забороненої зони GeSe<sub>2</sub> становить 2,74 eV [92]. GeSe<sub>2</sub> володіє анізотропією оптичного поглинання та чутливий до поляризаційної фотовідповідності в короткохвильовій області [92].

**Система Ge–Te.** Системи Ge–Te характеризується утворення однієї сполуки GeTe, що плавиться конгруентно при 997 K [13,36,52,54,82-84,86,93]. Густина GeTe становить 6,20 г/см<sup>3</sup> [32]. Максимум на кривій ліквідусу відповідає складу 50,61 ат.%. В інтервалі концентрацій 10–25 ат.% Ge можливе утворення аморфних сплавів [13].

Фаза GeTe існує у трьох поліморфних модифікаціях: високотемпературна модифікація –  $\gamma$ -GeTe (евтектоїдний розпад при 639 K), середньо- і низькотемпературна модифікації, які існують в одному температурному інтервалі [54,93].

GeTe проявляє напівпровідникові властивості: питомий опір становить 10<sup>-4</sup>–10<sup>-5</sup> Ом×см, а коефіцієнт термо-Е.Р.С., температурному інтервалі 140–800 K, становить 50 мкВ/град [32]. Вказується на перспективність використання комірок на основі GeTe в якості елементів пам'яті та перемикачів у радіочастотному діапазоні оптичного спектру [94].

Узагальнені дані, щодо кристалічної структури фаз, які реалізуються у системах Ge–X, представлені у Табл.3.

Таблиця 3. Кристалічна структура сполук, що утворюються у системах Ge–S(Se,Te)

Фаза	ПГ	Параметри комірки, Å					Літ.
		a	b	c	$\beta^\circ$	Z	
GeS	Pnam	10.47	4.297	3.641		4	[95]
$\alpha$ -GeS <sub>2</sub>	P1c1	6.875	22.55	6.809	120.45	12	[96]
$\beta$ -GeS <sub>2</sub>	P12 <sub>1</sub> /c1	6.720	16.101	11.436	90.88	16	[97]
$\gamma$ -GeS <sub>2</sub>	I-42d	5.480		9.143		4	[56]
$\delta$ -GeS <sub>2</sub>	I4 <sub>1</sub> /acd	11.0650		18.71779		32	[98]
$\alpha$ -GeSe	Pcmn	4.38	3.82	10.79		4	[99]
$\beta$ -GeSe	Fm-3m	5.73				4	[100]
GeSe <sub>2</sub>	P12 <sub>1</sub> /c1	7.016	16.796	11.831	90.65	16	[101]
GeSe <sub>2</sub>	I-4	5.5073		9.9374		4	[102]
GeSe <sub>2</sub>	I-42d	5.730		9.691		4	[103]
Ge <sub>4</sub> Se <sub>9</sub>	Pca2 <sub>1</sub>	17.805	7.002	12.071		4	[104]
$\alpha$ -GeTe	R3mH	4.1719		10.710		3	[105]
$\alpha$ -GeTe	R3mH	8.472		10.38		3	[106]
$\beta$ -GeTe	Pnma	11.76	4.15	4.36		4	[107]
$\gamma$ -GeTe	Fm-3m	6.020				4	[108]

#### 1.4. Халькогеніди Стануму

**Система Sn–S.** Згідно даних, представлених у роботах [11,12,24,55,109], система Sn–S характеризується наявністю чотирьох фаз: SnS, Sn<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, Sn<sub>3</sub>S<sub>4</sub> та SnS<sub>2</sub>. У роботах [52,54,110] підтверджено існування двох фаз: SnS та SnS<sub>2</sub> з конгруентним характером плавлення при 1153 та 1143 К відповідно. Подальшими дослідженнями існування фаз Sn<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, Sn<sub>3</sub>S<sub>4</sub>, що утворюються за

перитектичними реакціями при 983 та 1018 К не підтверджено, хоча вказується на можливість існування  $\text{Sn}_2\text{S}_3$  у формі метастабільної фази [55,111].

$\text{SnS}$  м'яка речовина темно-сірого кольору [11,111]. Отримують  $\text{SnS}$  при сплавленні стехіометричних кількостей  $\text{Sn}$  та  $\text{S}$  у вакуумованих кварцових ампулах [11]. Густина становить  $5.08 \text{ г/см}^3$  [11]. При температурі 878 К  $\text{SnS}$  зазнає поліморфного переходу другого роду [11,12,109,112].

$\text{SnS}$  кристалізується в орторомбічній сингонії: низькотемпературна  $\alpha$  модифікація у структурному типі  $\text{GeS}$  [112,113], а високотемпературна  $\beta$  модифікація відноситься до структурного типу ТІІ [112,114]. У роботі [115] повідомляється про існування нової кубічної модифікації  $\text{SnS}$ , що відноситься до структурного типу  $\text{NaCl}$ . При тиску 18.15 ГПа  $\alpha$  модифікація  $\text{SnS}$  переходить у моноклінну  $\gamma$  модифікацію [116].

$\text{SnS}$  напівпровідник р-типу [112] з концентрацією носіїв заряду  $10^{17} \text{ см}^{-3}$ , є перспективним фотоперетворювачем для технологій фотовольтаїки [112,117].

Станум дисульфід шарувата речовина золотисто-жовтого кольору [11,111], яку отримують довготривалим сплавленням елементарних компонентів.  $\text{SnS}_2$  кристалізується у гексагональній сингонії у структурному типі  $\text{CdI}_2$  [118,119]. Для  $\text{SnS}_2$  характерним є наявність політипів [52,120], число яких становить близько 70 [121].

$\text{SnS}_2$  відноситься до напівпровідників n-типу з шириною забороненої зони 2.2 еВ [11].  $\text{SnS}_2$  проявляє фотокаталітичні властивості [122,123].

**Система Sn–Se.** Система  $\text{Sn–Se}$  характеризується наявністю двох фаз з конгруентним характером плавлення:  $\text{SnSe}$  (1153 К) та  $\text{SnSe}_2$  (948 К) [12,24,52,54,55,110,124]. Однак, згідно [55,125,126], у системі  $\text{Sn–Se}$  також наявна фаза  $\text{Sn}_2\text{Se}_3$ , яка утворюється за перитектичною реакцією при 923 К та існує лише у формі тонких плівок.

$\text{SnSe}$  шарувата речовина [127], яку отримують у кварцових ампулах сплавленням  $\text{Sn}$  та  $\text{Se}$  при температурі 1273-1333 К протягом 3-4 год [128]. При температурі 813 К  $\text{SnSe}$  зазнає поліморфного переходу другого роду [12,52,54,110].



SnSe кристалізується в орторомбічній сингонії, однак низькотемпературна модифікація  $\alpha$ -SnSe відноситься до структурного типу GeS) [113,127], а високотемпературна ( $\beta$ -SnSe) – до структурного типу TII [129,130]. При тиску 11.0 ГПа структура  $\alpha$ -SnSe переходить у ромбічну  $\beta'$  – модифікацію [131].

SnSe – перспективний термоелектричний матеріал, оскільки володіє аномально низькими показниками фононної теплопровідності та високими значеннями термоелектричної потужності ( $ZT = 2.6$  при 923 K) [132-134]. Може знайти використання в області фотовольтаїки [127, 135].

SnSe<sub>2</sub> кристалізується у структурному типі CdI<sub>2</sub> [52,136] та характеризується наявністю декількох політипів [52,120,137], володіє властивостями, що можуть забезпечити його використання в області оптоелектроніки [138], анодів метал-іонних акумуляторів [139] та пристроїв пам'яті [126].

**Система Sn–Te.** Багаточисленні дослідження системи Sn–Te [12,24,32,36,52,54,55,110,140-143] вказують на формуванням однієї фази SnTe з конгруентним характером плавлення (1179 K).

SnTe синтезують безпосередньою взаємодією Sn та Te [32]. Область гомогенності фази SnTe повністю знаходиться в області збагаченій телуrom: 50.1–51.1% (873 K) [12,24,32,36,52,54,55,110,140-143]. Густина SnTe становить 6,445 г/см<sup>3</sup> [32].

SnTe кристалізується у структурному типі NaCl [12,32,52,55,110,144-146]. При температурах <70 K SnTe має ромбоєдричну сингонію (структурний тип GeTe) [147,146], а при тиску 1.8-2 ГПа SnTe кристалізується у структурному типі SnS [12,55,146-148]. Однак, у роботі [149] вказується на існування ромбічної модифікації при температурах <16 K.

SnTe відноситься до напівпровідників р-типу з концентрацією носіїв заряду  $10^{20}$  см<sup>-3</sup> [32,150]. Окрім термоелектричних [146,150], SnTe проявляє також ферроелектричні властивості [151-153] та відноситься до класу топологічних кристалічних ізоляторів [154,155].

Узагальнені дані, щодо кристалічної структури фаз, які реалізуються у системах Sn–X, представлені у Табл.4.

Таблиця 4. Кристалічна структура сполук, що утворюються у системах Sn–S(Se,Te)

Фаза	ПГ	Параметри комірки, Å					Літ.
		a	b	c	$\beta^\circ$	Z	
$\alpha$ -SnS	Pnma	11.200	3.987	4.334		4	[113]
$\beta$ -SnS	Cmcm	4.128	11.481	4.173		4	[114]
SnS (фаза високого тиску)	P2 <sub>1</sub> /c	11.294	3.654	7.217	112.41		[116]
SnS	P2 <sub>1</sub> 3	11.7				32	[115]
SnS <sub>2</sub>	P-3m1	3.645		5.891		1	[118]
$\alpha$ -SnSe	Pnma	11.502	4.153	4.450		4	[156]
$\beta$ -SnSe	Cmcm	4.310	11.705	4.318		4	[130]
$\beta'$ -SnSe (фаза високого тиску)	Bbmm	10.5286	3.883	3.969		4	[131]
SnSe <sub>2</sub>	P-3m1	3.8108		6.1410		1	[120]
$\alpha$ -SnTe	R3m	6.325				–	[147]
$\beta$ -SnTe	Fm-3m	6.304				4	[144]
$\gamma$ -SnTe (фаза високого тиску)	Pnma	11.95	4.37	4.48		4	[147]

### 1.5. Халькогеніди Плюмбуму

**Система Pb–S.** Діаграма стану системи Pb–S досліджена у роботах [11,54,82,157-159] і характеризується утворенням однієї сполуки PbS з конгруентним характером плавлення (1394 К). Вироджена евтектика з боку Pb має координати: 0.001 ат.% S, 600 К. З боку S існує область не змішуваності рідин 70.5-99.1% ат.% S, 1073 К. Згідно [54], максимум на кривій ліквідусу

становить 50.0075 ат.% Pb. PbS володіє вузькою областю гомогенності 49.968–50.013 ат.% S [54]. У роботі [160] досліджено P–T–x діаграму стану системи Pb–S та визначено парціальний тиск парів вихідних компонентів.

PbS – чорна кристалічна речовина, яку одержують при сплавленні стехіометричних кількостей елементарних компонентів [11]. Густина PbS становить 7.597 г/см<sup>3</sup> [54]. PbS кристалізується у кубічній сингонії, структурний тип NaCl [24,54,157,161,162]. За високих тисків (2.5 ГПа) зазнає поліморфного перетворення та кристалізується у ромбічній сингонії типу ПІІ [163,164], а подальше збільшення тиску сприяє переходу ромбічної модифікації у кубічну типу CsCl [164].

Хімічно чистий PbS відноситься до напівпровідників з власною провідністю. При відхиленні від стехіометрії може ставати напівпровідником n-типу (максимальна концентрацій електронів  $2.4 \times 10^{19}$  см<sup>-3</sup>, 1185 К) або p-типу (максимальна концентрацій дірок  $1.0 \times 10^{19}$  см<sup>-3</sup> 1063 К) [54].

Крім того, PbS є фотопровідником і одним із найбільш чутливих детекторів інфрачервоного випромінювання [161]. Ширина забороненої зони PbS становить 0.41 еВ [161,165].

**Система Pb–Se.** Діаграма стану системи Pb–Se представлена у роботах [54,82,157,166,167], вона характеризується формуванням однієї сполуки – PbSe з конгруентним характером плавлення (1353 К) та вузькими областями гомогенності на основі вихідних елементарних компонентів. Область гомогенності PbSe знаходиться у межах 49.967–50.028 ат.% Se. Розшарування у рідкій фазі спостерігається у концентраційному інтервалі 76–98.8 ат.% Se. Максимум на кривій ліквідусу відповідає складу 50.005 ат.% Se. Евтектичні точки виродженні біля температур плавлення Pb та Se. Авторами [160,168] досліджено P–T–x діаграму стану системи Pb–Se та визначено парціальний тиск парів вихідних компонентів.

PbSe кристалізується у кубічній сингонії, структурний тип NaCl [24,54,161] з густиною 8.26 г/см<sup>3</sup> [54], яка при високих тисках (4.3 ГПа) переходить у

ромбічну модифікацію типу SnS [24,54,164]. При подальшому збільшенні тиску, ромбічна модифікація переходить у кубічну типу CsCl [164].

При насичені свинцем PbSe, максимальна концентрація електронів становить  $2.3 \times 10^{19} \text{ см}^{-3}$  (1223 K), а при насичені селеном максимальна концентрацій дирок становить  $2.0 \times 10^{19} \text{ см}^{-3}$  (1073 K) [54].

PbSe використовується у якості детектора ІЧ випромінювання [128,169-171] та високотемпературних напівпровідників [172,173]. Ширина забороненої зони PbSe становить 0.2 eV [161].

**Система Pb–Te.** Фазові рівноваги у системі Pb–Te досліджувались неодноразово та представлені у роботах [32,36,54,82,157,174]. На перерізі Pb–Te утворюється одна фаза PbTe з конгруентним характером плавлення (1197 K). Евтектика зі сторони Pb є виродженою (0.04 ат.% Te, 600 K), а між PbTe та Te має координати 89.1 ат.% Te, 684 K.

Область гомогенності фази PbTe знаходиться в інтервалі 49.994-50.013 ат.% Te [36,54,157,174]. Области гомогенності Pb та Te є незначними. У роботі [160] досліджено P–T–x діаграму стану системи Pb–Te та визначено парціальний тиск парів вихідних компонентів.

PbTe кристалізується у кубічній сингонії, структурний тип NaCl [24,54,145,161,175,176]. Густина PbTe становить  $8.242 \text{ г/см}^3$  [54]. При підвищенні тиску (4.1 ГПа) кубічна модифікація переходить у ромбічну модифікацію типу SnS [24,54,164], а при подальшому збільшенні тиску у кубічну типу CsCl [164].

При насичені свинцем PbTe максимальна концентрація електронів становить  $3.3 \times 10^{18} \text{ см}^{-3}$  (1048 K), а при насичені телуrom максимальна концентрацій дирок становить  $7.6 \times 10^{18} \text{ см}^{-3}$  (1048 K) [54]. Ширина забороненої зони PbTe становить 0.32 eV [161].

PbTe характеризується великими значеннями розсіювання ангармонічних фононів [177], що є причиною значного пониження теплопровідності [178]. PbTe проявляє і ферроелектричні властивості [179], використовується у якості високотемпературного напівпровідника та термоелектрика [180-183].

Узагальнені дані кристалічної структури фаз, які реалізуються у системах Pb–X, представлені у Табл.5.

Таблиця 5. Кристалічна структура сполук, що утворюються у системах Pb–S(Se,Te)

Фаза	ПГ	Параметри комірки				Літ.
		a, Å	b, Å	c, Å	Z	
PbS	Fm-3m	5.931			4	[162]
PbS (фаза високого тиску)	Pnma	4.21	3.98	11.28	4	[54]
PbSe (фаза високого тиску)	Pm3m	3.289			1	[164]
PbSe	Fm-3m	6.133			4	[162]
PbSe (фаза високого тиску)	Pnma	4.39	4.00	11.61	4	[54]
PbSe (фаза високого тиску)	Pm3m	3.379			1	[164]
PbTe	Fm-3m	6.459			4	[176]
PbTe(фаза високого тиску)	Pnma	4.51	4.20	11.91	4	[54]
PbTe(фаза високого тиску)	Pm3m	3.570			1	[164]

## 2. Системи Tl–B–X (B – Si, Ge, Sn, Pb, X – S, Se, Te)

### 2.1. Потрійні системи Tl–Si–X

**Система Tl–Si–S.** Дані щодо комплексного дослідження фізико-хімічної взаємодії у потрійній системі Tl–Si–S в літературі відсутні. У роботах [184,185] є відомості щодо існування складних сульфідів силіцію:  $Tl_4SiS_4$  та  $Tl_2SiS_3$ , які кристалізуються у моноклінній та триклінній сингоніях відповідно.

**Система Tl–Si–Se.** У системі Tl–Si–Se існують фази  $Tl_4SiSe_4$  та  $Tl_2SiSe_3$  ( $Tl_4Si_2Se_6$ ) [186,184], що кристалізуються у моноклінній та триклінній сингонії відповідно. В роботі [186] згадується про ґраткову теплопровідність тернарного тетраталій(I) тетраселеносилікату(IV) ( $Tl_4SiSe_4$ ) та встановлено, що теплопровідність ґратки корелює з кристалічною структурою, оскільки всі тетраедрично координовані сполуки мають тенденцію до відносно високої теплопровідності, незалежно від складності їх структури.

**Система Tl–Si–Te.** Відомостей щодо дослідження фізико-хімічної взаємодії всередині потрійної системи Tl–Si–Te не знайдено. Однак у роботі [187] вказується на існування тернарної фази  $Tl_6Si_2Te_6$ , у якій реалізуються зв'язок Si–Si.

### 2.2. Потрійні системи Tl–Ge–X

**Система Tl–Ge–S.** Згідно робіт [188,189] потрійна система Tl–Ge–S характеризується утворенням п'яти тернарних сульфідів  $Tl_4GeS_4$ ,  $Tl_2GeS_3$ ,  $Tl_2Ge_2S_5$  ( $Tl_4Ge_4S_{10}$ ),  $TlGeS_2$ , та  $Tl_4GeS_5$ , перші три з яких реалізуються на квазібінарному перерізі  $Tl_2S$ – $GeS_2$ . У роботі [190] відмічено існування фази  $Tl_2GeS_4$ . Область склоутворення в потрійній системі Tl–Ge–S детально досліджена в роботах [191,192].

Тетраталій(I) тетратіогерманат(IV)  $Tl_4GeS_4$  [193] та діталій(I) пентатіодігерманат(IV)  $Tl_2Ge_2S_5$  [194] кристалізуються у моноклінній сингонії,

а діталій(I) тритіогерманат(IV)  $Tl_2GeS_3$  [195] належить до триклінної сингонії. Кристалічна структура  $TlGeS_2$  [196] та  $Tl_2GeS_4$  [190] відноситься до ромбічної сингонії.

**Система Tl–Ge–Se.** Згідно [54,197] у системі Tl–Ge–Se формуються наступні тернарні фази:  $Tl_2GeSe_2$ ,  $Tl_2GeSe_3$ ,  $Tl_2Ge_2Se_5$ ,  $Tl_2GeSe_3$ ,  $Tl_2GeSe_4$ ,  $TlGe_2Se_3$ ,  $Tl_2GeSe_2$  та  $Tl_4GeSe_4$ . Склоутворення в потрійній системі Tl–Ge–Se описані в працях [198-200]. Досліджені скла стійкі до водних розчинів мінеральних кислот-неокисників, але реагують з розведеними лугами.

Відомості щодо кристалічних структур моноклінної ( $Tl_2Ge_2Se_5$ ) та триклінної ( $Tl_2GeSe_3$ ) фаз описані відповідно у роботах [201] та [184]. Кристалічна структура  $Tl_4GeSe_4$  досліджена нами і представлена в [202].

**Системи Tl–Ge–Te.** У роботі [203] проведено триангуляцію потрійної системи Tl–Ge–Te з врахуванням існування шести тернарних фаз:  $Tl_8GeTe_5$ ,  $Tl_6Ge_2Te_6$ ,  $TlGeTe_3$ ,  $Tl_2GeTe_2$ ,  $Tl_2GeTe_3$ , та  $Tl_2GeTe_5$  та чотирьох бінарних:  $GeTe$ ,  $Tl_5Te_3$ ,  $Tl_2Te_3$ ,  $TlTe$ .

Авторами [204] встановлено, що  $Tl_6Ge_2Te_6$  кристалізується у триклінній сингонії,  $Tl_2GeTe_3$  та  $Tl_2GeTe_5$  – орторомбічній [205,206], а  $Tl_8GeTe_5$  – у тетрагональній сингонії [207].

### *2.3. Потрійні системи Tl–Sn–X*

**Система Tl–Sn–S.** За літературними даними, у системі Tl–Sn–S утворюються тернарні сполуки  $Tl_4SnS_4$ ,  $Tl_2SnS_3$ ,  $Tl_4Sn_5S_{12}$  [208],  $Tl_4SnS_3$ ,  $Tl_2Sn_2S_3$  [209],  $Tl_2Sn_2S_5$  [210]. Враховуючи відомі результати та проведені експериментальні дослідження, нами здійснено триангуляцію потрійної системи Tl–Sn–S [211] та встановлено квазібінарність всіх можливих перерізів ( $Tl_2S$ – $SnS$ ,  $Tl_2S$ – $SnS_2$ ,  $S$ – $Tl_4SnS_4$ ,  $S$ – $Tl_2SnS_3$ ,  $Tl$ – $SnS$ ,  $Tl_4SnS_4$ – $SnS$  та  $Tl_2SnS_3$ – $SnS$ ).

Сполуки  $Tl_4SnS_4$  [208, 212],  $Tl_2SnS_3$  [208,213],  $Tl_2Sn_2S_5$  [214] та  $Tl_2Sn_2S_3$  [215] належать до моноклінної сингонії,  $Tl_4Sn_5S_{12}$  [208] кристалізується у триклінній сингонії, а  $Tl_4SnS_3$  [216] – у тетрагональній сингонії.

**Система Tl–Sn–Se.** У роботах [54,210,217-223], вказується на формування ряду тернарних фаз, серед яких, нами однозначно підтверджено існування шести:  $Tl_4SnSe_4$ ,  $Tl_2SnSe_3$ ,  $TlSnSe_2$ ,  $Tl_2Sn_2Se_5$ ,  $Tl_4SnSe_3$ ,  $Tl_2Sn_2Se_3$  [224-227].

У роботі [228] здійснено триангуляцію потрійної системи Tl–Sn–Se. Це дозволило встановити всі можливі квазібінарні перерізи:  $Tl_2Se$ – $SnSe$ ,  $Tl_2Se$ – $SnSe_2$ ,  $Tl_4SnSe_3$ – $Tl_4SnSe_4$ ,  $TlSe$ – $Tl_4SnSe_4$ ,  $TlSe$ – $Tl_2SnSe_3$ ,  $Tl_2SnSe_3$ – $SnSe$ ,  $Tl_2Se$ – $Sn$ ,  $Tl_4SnSe_4$ – $SnSe$ ,  $Sn$ – $Tl_4SnSe_3$  та  $Tl_2SnSe_3$ – $Se$  [228].

$Tl_4SnSe_4$  [229] та  $TlSnSe_2$  [219] кристалізуються у моноклінній,  $Tl_2SnSe_3$  – в ромбічній [230], а  $Tl_4SnSe_3$  – у тетрагональній сингонії [231]

**Система Tl–Sn–Te.** Триангуляцію потрійної системи Tl–Sn–Te проведено у роботі [232] із врахуванням наявності трьох тернарних фаз:  $Tl_2SnTe_5$ ,  $Tl_2SnTe_3$ ,  $Tl_4SnTe_3$ .

Фази  $Tl_4SnTe_3$  [233] та  $Tl_2SnTe_5$  [234] кристалізуються у тетрагональній, а  $Tl_2SnTe_3$  [235] – у ромбічній сингонії.

#### ***2.4. Потрійні системи Tl–Pb–X***

**Система Tl–Pb–S.** У роботі [236], присвяченій дослідженню фізико-хімічної взаємодії у системі Tl–Pb–S, зазначається існування єдиної тернарної фази складу  $Tl_4PbS_3$ . Однак, авторами роботи [237] зафіксовано формування тернарної сполуки складу  $Tl_6PbS_4$ . Кристалічна структура обидвох сполук не встановлена.

**Система Tl–Pb–Se.** У роботі [54] вказується на утворення у системі Tl–Pb–Se тернарної сполуки  $Tl_4PbSe_3$ . Результати триангуляції потрійної системи Tl–Pb–Se представлено у роботі авторів [238]. Встановлено квазібінарність перерізів  $Tl_2Se$ – $PbSe$ ,  $TlSe$ – $PbSe$ ,  $Pb$ – $Tl_4PbSe_3$  та  $Tl$ – $Tl_4PbSe_3$ .

**Система Tl–Pb–Te.** Відомості про взаємодію в загальній потрійній системі Tl–Pb–Te [239-244] вказують на формування єдиної фази складу  $Tl_4PbTe_3$ . Хоча, у роботі [245] вказується на формування сполуки  $Tl_6PbTe_4$ , її існування подальшими дослідженнями не підтверджене.



У процесі триангуляції системи  $\text{Tl-Pb-Te}$  нами підтверджено квазібінарність перерізу  $\text{Tl}_2\text{Te-Tl}_4\text{PbTe}_3$ , а також встановлено квазібінарність ще трьох перерізів  $\text{Pb-Tl}_4\text{PbTe}_3$ ,  $\text{Tl-Tl}_4\text{PbTe}_3$  та  $\text{Te-Tl}_4\text{PbTe}_3$  [238].

Тернарна фаза  $\text{Tl}_4\text{PbTe}_3$  кристалізується в тетрагональній сингонії [233]. Наявність поліморфного перетворення для сполуки  $\text{Tl}_4\text{PbTe}_3$  [242] не знайшло підтвердження у наступних дослідженнях.

### 3. Взаємодія компонентів на квазібінарних перерізах $Tl_2X-BX_2$ та $Tl_2X-BX$ ( $B - Si, Ge, Sn, Pb$ $X - S, Se, Te$ )

#### 3.1. Системи $Tl_2X-BX_2$

##### 3.1.1. Системи $Tl_2X-SiX_2$

**Система  $Tl_2S-SiS_2$ .** Уперше дослідження фазових рівноваг у системі  $Tl_2S-SiS_2$  здійснено в роботі [246]. Встановлено, що взаємодія вихідних бінарних сульфідів у системі  $Tl_2S-SiS_2$  призводить до утворення трьох тернарних сполук з конгруентним характером плавлення:  $Tl_4SiS_4$  (700 К),  $Tl_2SiS_3$  (853 К),  $Tl_2Si_2S_5$  (925 К) (Рис.1 а) [246]. Часткові підсистеми:  $Tl_2S-Tl_4SiS_4$ ,  $Tl_4SiS_4-Tl_2SiS_3$ ,  $Tl_2SiS_3-Tl_2Si_2S_5$ ,  $Tl_2Si_2S_5-SiS_2$  характеризуються евтектичним характером взаємодії при температурах 648, 680, 823 та 880 К відповідно. Гілки первинних кристалізацій бінарних компонентів та проміжних фаз перетинаються у чотирьох евтектичних точках: 25, 40, 53 та 75 мол.%  $SiS_2$ .

Для дослідження областей гомогенності сполук, що утворюються в системі  $Tl_2S-SiS_2$  додатково синтезували близько 20 сплавів у всіх підсистемах:  $Tl_2S-Tl_4SiS_4$ ,  $Tl_4SiS_4-Tl_2SiS_3$ ,  $Tl_2SiS_3-Tl_2Si_2S_5$  та  $Tl_2Si_2S_5-SiS_2$ . Сплави отримували виходячи з попередньо синтезованих бінарного талій(I) сульфідів ( $Tl_2S$ ) та тернарних ( $Tl_4SiS_4$ ,  $Tl_2SiS_3$ ,  $Tl_2Si_2S_5$ ) сульфідів, а в області  $Tl_2Si_2S_5 - SiS_2$  з тернарних ( $Tl_2Si_2S_5$ ,  $Tl_2SiS_3$ ) та елементних (силіцій і сірка) компонентів [247].

За результатами КДТА та МСА аналізів визначені області існування тернарних сполук  $Tl_4SiS_4$ ,  $Tl_2SiS_3$ ,  $Tl_2Si_2S_5$  (Рис.1 б-г). За результатами КДТА встановлено, що точки максимуму (В) в областях гомогенності тернарних сульфідів не відповідають стехіометричному складу точок (А) (Рис.1 б-в) і зміщені до більш тугоплавкого компоненту на 0.2 мол.% ( $Tl_4SiS_4$ ) (Рис.1 б), на 0.4 мол.% ( $Tl_2Si_2S_5$ ) Рис.1 г та у бік більш легкоплавкого компоненту на 0.1 мол.% ( $Tl_2SiS_3$ ) (Рис.1 в).

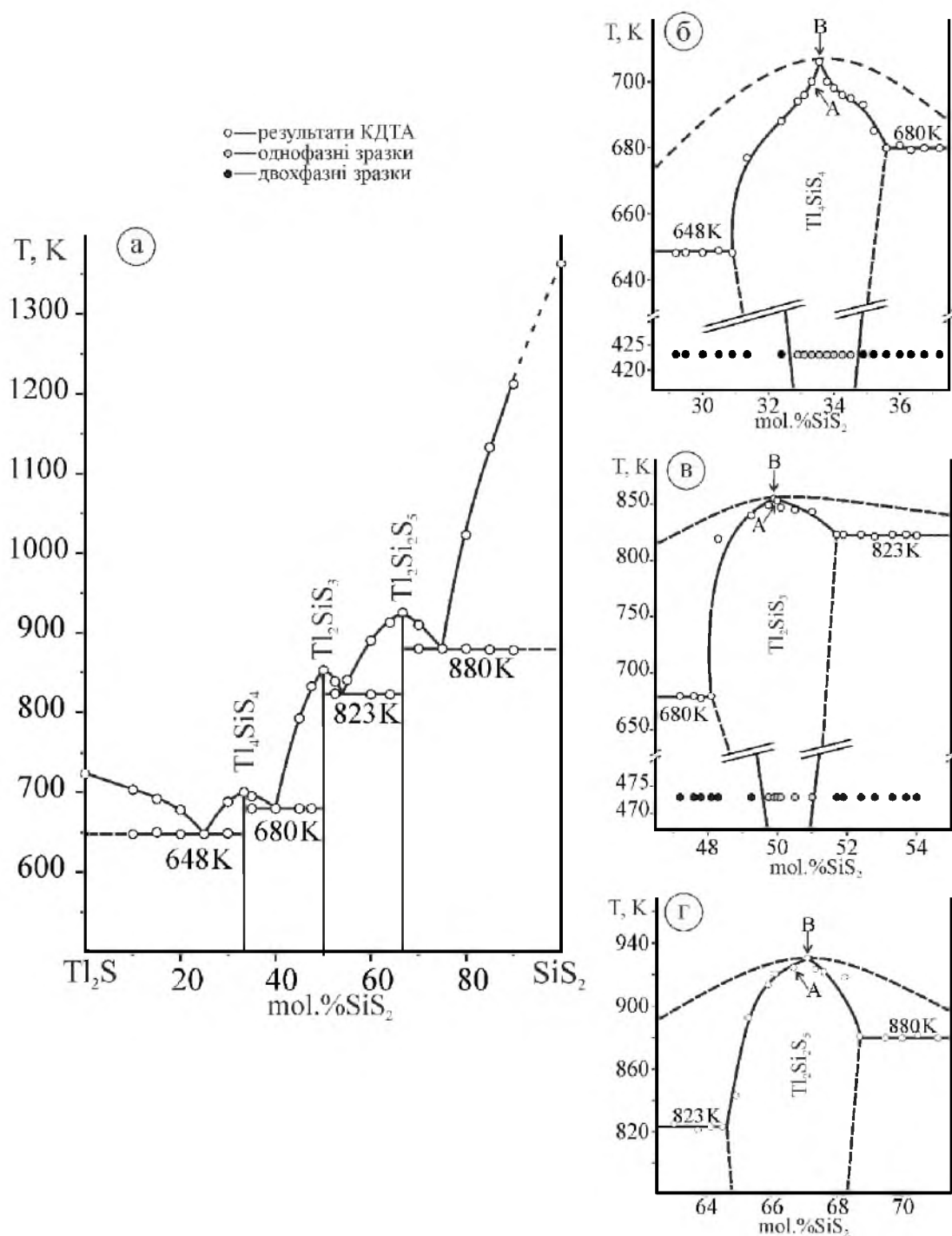


Рис.1. Діаграма стану системи  $Tl_2S-SiS_2$  (а) та області гомогенності сполук  $Tl_4SiS_4$  (б),  $Tl_2SiS_3$  (в),  $Tl_2Si_2S_5$  (г) [246,247]

Температури плавлення сплавів, що відповідають максимальним точкам складають 706 К ( $Tl_4SiS_4$ ), 855 К ( $Tl_2SiS_3$ ) та 931 К ( $Tl_2Si_2S_5$ ). Величини областей гомогенності, при температурах евтектичних горизонталей, складають: для  $Tl_4SiS_4$  – 4.7 мол.%, для  $Tl_2SiS_3$  – 3.6 мол.% та  $Tl_2Si_2S_5$  – 4.1 мол.%.

Мікроструктурний аналіз і вимірювання мікротвердості сплавів ізотермічних перерізів при 423 К ( $Tl_4SiS_4$ ) та 473 К ( $Tl_2SiS_3$ ) показав, що області існування тернарних сульфідів звужуються до 2.2 і 1.5 мол.% відповідно, та знаходяться у діапазоні складів:  $(Tl_2S)_{0.6740}(SiS_2)_{0.3260}$  та  $(Tl_2S)_{0.6520}(SiS_2)_{0.3480}$ ;  $(Tl_2S)_{0.5050}(SiS_2)_{0.4950}$  та  $(Tl_2S)_{0.4900}(SiS_2)_{0.5100}$  відповідно. Оскільки сплави системи  $Tl_2S-SiS_2$  із збільшенням вмісту  $SiS_2$  сильно гідролізують, область гомогенності  $Tl_2Si_2S_5$  вивчена тільки методом КДТА (Рис. 1 з). При температурах евтектичних перетворень її область гомогенності знаходиться в межах 64.50 мол%  $SiS_2$  – 69.50 мол%  $SiSe_2$ .

**Система  $Tl_2Se-SiSe_2$ .** Фазові рівноваги в системі  $Tl_2Se-SiSe_2$  досліджено в інтервалі концентрацій 0-52.5 мол.%  $SiSe_2$ . Вивчення сплавів складом більш як 52.5 мол.%  $SiSe_2$  було недоцільним, оскільки сплави системи із вмістом понад 50 мол.%  $SiSe_2$ , сильно гідролізують з виділенням  $H_2Se$ .

За результатами ДТА та РФА побудовано часткову діаграму стану системи  $Tl_2Se-SiSe_2$  (Рис.2 а) [246]. В досліджуваному інтервалі концентрацій система характеризується наявністю двох сполук з конгруентним характером плавлення  $Tl_4SiS_4$  при 657 К та  $Tl_2SiS_3$  при 833 К. Часткові діаграми стану  $Tl_2Se-Tl_4SiSe_4$  та  $Tl_4SiSe_4-Tl_2SiSe_3$  належать до V-го типу за Розебомом і характеризується наявністю евтектичних точок з координатами 25 мол%  $SiSe_2$  (615 К) та 40 мол.%  $SiSe_2$  (647 К) відповідно.

Наявність у системі двох тернарних селенідів з конгруентним характером плавлення спонукало до вивчення фазових рівноваг в їх областях гомогенності (Рис.2 б,в).

На основі даних, отриманих методом КДТА, встановлено, що максимум в області гомогенності сполуки тетраталій(I)тетраселеносилікату ( $Tl_4SiSe_4$ ) не відповідає стехіометричному складу (рис.2 б точка В) і зміщений на 0.2 мол.% у бік більш легкоплавкого компоненту –  $Tl_2Se$ . Температура точки максимуму (точка В) відповідає 660 К.

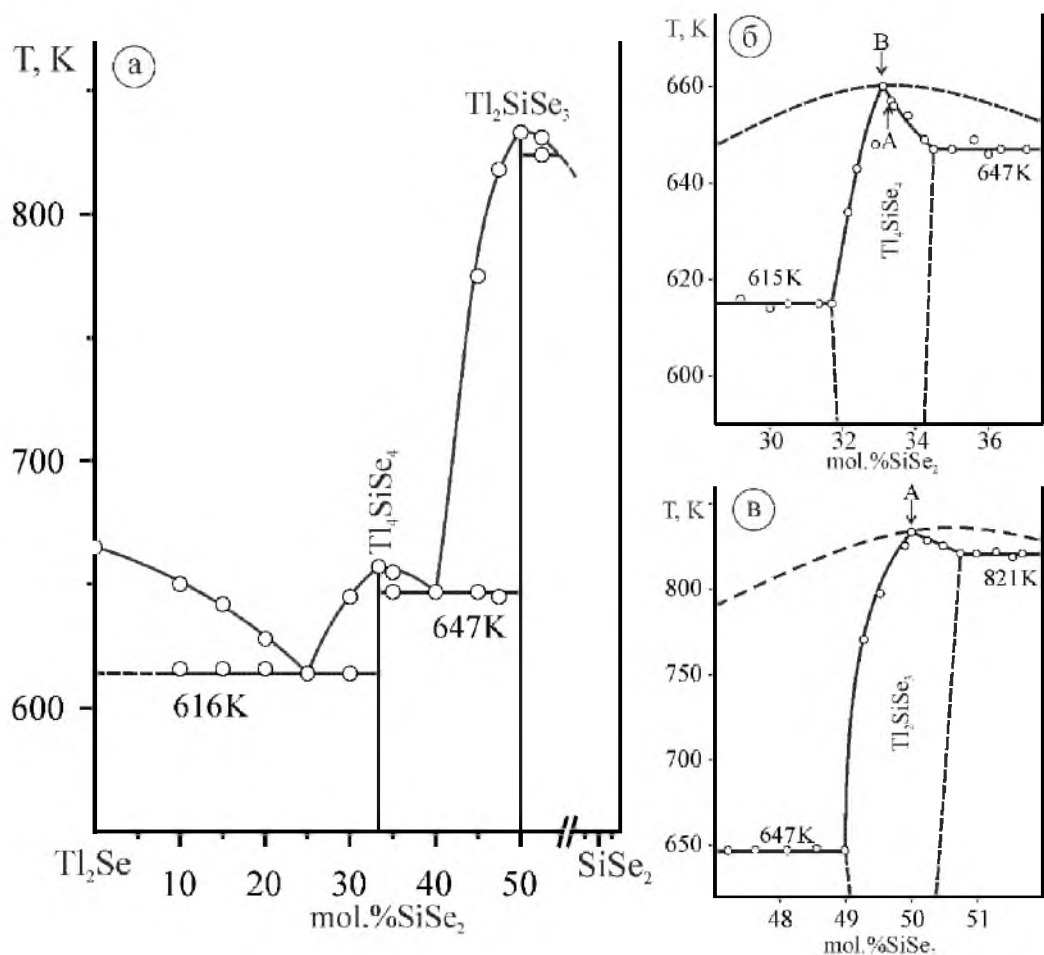


Рис.2. Діаграма стану системи  $Tl_2Se-SiSe_2$  (а) та області гомогенності сполук  $Tl_4SiSe_4$  (б),  $Tl_2SiSe_3$  (в) [246]

При температурах евтектичних перетворень область гомогенності знаходиться в межах 31.70 мол.%  $SiSe_2$  – 34.50 мол.%  $SiSe_2$ . Вивчення результатів КДТА в області існування діталій(I) триселеносилікату ( $Tl_2SiSe_3$ ) вказало, що максимальна температура плавлення сплаву співпадає з стехіометричним складом і становить 833 К, а область існування сполуки при евтектичних температурах складає: 49.00 мол.%  $SiSe_2$  – 50.75 мол.%  $SiSe_2$ .

Через високу гігроскопічність сплавів провести їх мікроструктурний аналіз не вдалося.

### 3.1.2. Системи $Tl_2X-GeX_2$

**Система  $Tl_2S-GeS_2$ .** Діаграма стану системи  $Tl_2S-GeS_2$  досліджена та описана авторами в [249]. Встановлено, що у системі утворюються дві проміжні фази з конгруентним характером плавлення:  $Tl_4GeS_4$ ,  $Tl_2GeS_3$  та одна з інконгруентним –  $Tl_2Ge_2S_5$ . На основі бінарних сульфідів талію(I) і германію(IV) ( $Tl_2S-GeS_2$ ) відбуваються три евтектичних процеси:  $L \leftrightarrow Tl_2S + Tl_4GeS_4$  при 619 К,  $L \leftrightarrow Tl_4GeS_4 + Tl_2GeS_3$  при 613 К,  $L \leftrightarrow Tl_2GeS_3 + Tl_2Ge_2S_5$  при 743 К.

За результатами ДТА, РФА та МСА вивчено характер фізико-хімічної взаємодії в системі  $Tl_2S-GeS_2$  і знайдено три проміжкові фази складів:  $Tl_4GeS_4$ ,  $Tl_2GeS_3$ ,  $Tl_2Ge_2S_5$  [249]. Підтверджено конгруентний характер плавлення сполук  $Tl_4GeS_4$  (677 К) та  $Tl_2GeS_3$  (763 К). Однак, на відміну від авторів роботи [249], показано, що сполука  $Tl_2Ge_2S_5$  також плавиться конгруентно (868 К) (*Рис.3 а*). Гілки первинних кристалізацій перетинаються у чотирьох нонваріантних точках, яким відповідають рівноважні евтектичні процеси:  $L \leftrightarrow Tl_2S + Tl_4GeS_4$  648 К, 25 мол.%  $GeS_2$ ;  $L \leftrightarrow Tl_4GeS_4 + Tl_2GeS_3$  644 К, 43 мол.%  $GeS_2$ ;  $L \leftrightarrow Tl_2GeS_3 + Tl_2Ge_2S_5$  748 К, 55 мол.%  $GeS_2$ ;  $L \leftrightarrow Tl_2Ge_2S_5 + GeS_2$  848 К, 73 мол.%  $GeS_2$ .

Термічна стійкість тернарних сульфідів германію дозволила вивчити їх області існування. Для цього синтезували та дослідили методами фізико-хімічного аналізу біля 20 сплавів в кожній з трьох підсистем:  $Tl_2S-Tl_2GeS_3$  в інтервалі концентрацій 27-40 мол.%  $GeS_2$ ;  $Tl_4GeS_4-Tl_2Ge_2S_5$  (46-53 мол.%  $GeS_2$ );  $Tl_2GeS_3-GeS_2$  (63-71 мол.%  $GeS_2$ ). На основі отриманих результатів побудовані відповідні діаграми стану, які представлені на *Рис.3. б-г* [248].

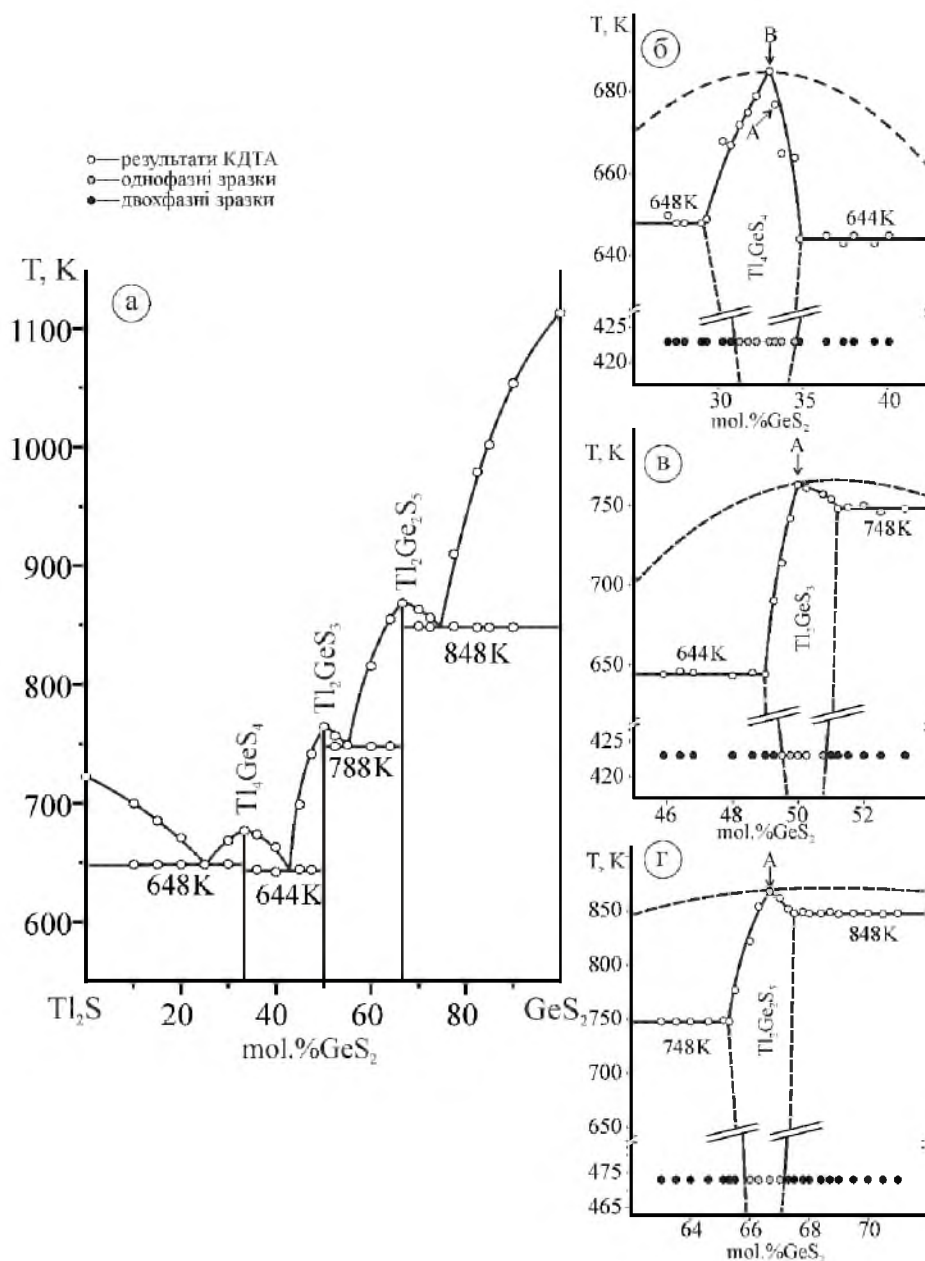


Рис.3. Діаграма стану системи  $Ti_2S-GeS_2$  (а) та області гомогенності сполук  $Ti_4GeS_4$  (б),  $Ti_2GeS_3$  (в),  $Ti_2Ge_2S_5$  (г) [248]

Температурний максимум (точка В) в області гомогенності сполуки  $Ti_4GeS_4$  не співпадає із стехіометричним складом (точка А) і зміщений у бік більш легкоплавкого компоненту на 0.3 мол.%, а температура плавлення сплаву рівна 685 К (Рис.3 б). Область гомогенності, в межах ізотермічного перерізу (423 К), складає 2.9 мол.% і знаходиться в інтервалі концентрацій 31.6 – 34.5 мол.%  $GeS_2$ . Мікродіаграми в областях існування  $Ti_2GeS_3$  та  $Ti_2Ge_2S_5$  (Рис.3 в,г) вказують на відповідність температурних максимумів із

стехіометричними складами. Области гомогенності  $Tl_2GeS_3$  і  $Tl_2Ge_2S_5$  при ізотермічних перерізах (423 і 473 К відповідно) складають 1.5 мол.% (49.5 – 51.00 мол.%  $GeS_2$ ) та 1.35 мол.% (65.9 – 67.25 мол.%  $GeS_2$ ).

**Система  $Tl_2Se-GeSe_2$ .** Фізико-хімічна взаємодія в системі  $Tl_2Se-GeSe_2$  досліджувалася неодноразово [189,250,251]. Однак, особливу увагу, слід звернути на кількість та характер плавлення сполук, що утворюються в даній системі, оскільки однозначна відповідь стосовно цих показників відсутня. Згідно роботи [250], діаграма стану системи  $Tl_2Se-GeSe_2$  характеризується наявністю двох фаз складу:  $Tl_4GeSe_4$ , що плавиться конгруентно при 657 К та  $Tl_2GeSe_3$  - утворюється за перитектичною реакцією при 717 К. 45 мол.%  $GeSe_2$ , а в інтервалі концентрацій 58-72 мол.%  $GeSe_2$  відбувається розшарування при 779 К. Водночас авторами [251] встановлено, що в системі  $Tl_2Se-GeSe_2$  утворюються три тернарні селеніди:  $Tl_4GeSe_4$  (конгруентний характер плавлення при 655 К),  $Tl_2GeSe_3$  і  $Tl_2Ge_2Se_5$  інконгруентно характер плавлення 714 і 775 К відповідно. Розшарування в системі не зафіксовано. За даними авторів [189] усі три сполуки плавляться конгруентно: 770 К ( $Tl_2Ge_2Se_5$ ), 710 К ( $Tl_2GeSe_3$ ), 650 К ( $Tl_4GeSe_4$ ), без розшарування в рідкій фазі.

Границі склоутворення на перерізі  $Tl_2Se-GeSe_2$  досліджені в роботах [199,200].

Враховуючи вище наведені протиріччя дослідження фазових рівноваг у системі  $Tl_2Se-GeSe_2$  проведено також нами [252]. В результаті проведених експериментів виявлено три тернарних селеніди сполуки:  $Tl_4GeSe_4$  – плавиться конгруентно при 661 К,  $Tl_2GeSe_3$  і  $Tl_2Ge_2Se_5$  – утворюються за перитектичними реакціями при 721 і 778 К відповідно. Гілки первинних кристалізацій  $Tl_2Se$  і  $Tl_4GeSe_4$ ,  $Tl_4GeSe_4$  і  $Tl_2GeSe_3$  перетинаються в евтектичних точках з координатами 20 мол.%  $GeSe_2$ , 610 К і 36 мол.%  $GeSe_2$ , 623 К (*Рис.4 а*).



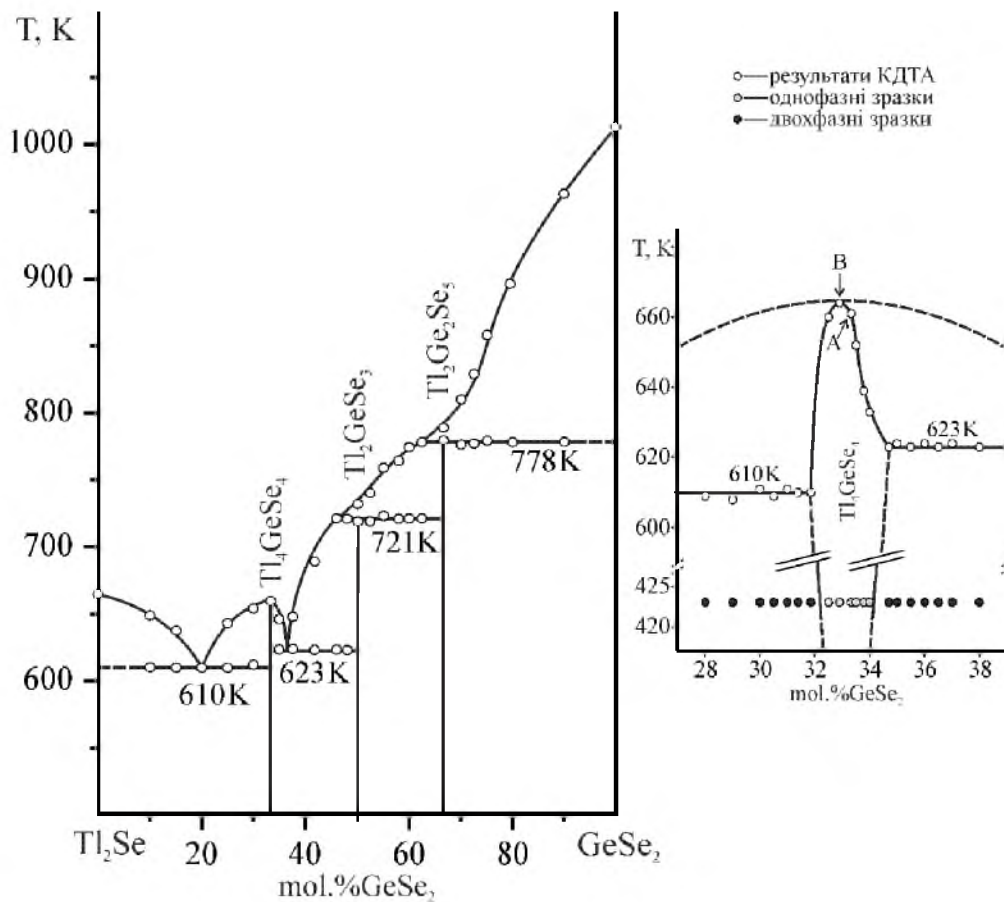


Рис.4. Діаграма стану системи Tl<sub>2</sub>Se–GeSe<sub>2</sub> (а) та область гомогенності сполуки Tl<sub>4</sub>GeSe<sub>4</sub> (б) [252]

Область існування тетраталій(I) тетраселеногерманату(IV) (Tl<sub>4</sub>GeSe<sub>4</sub>) досліджено методом КДТА (Рис.4 б). Встановлено, що максимальну температуру (664 К) має сплав (точка В), який зміщений від стехіометричного складу (точка А) на 0.4 мол.% у бік талій(I) селеніду. При температурі евтектичних перетворень 610 К область гомогенності Tl<sub>4</sub>GeSe<sub>4</sub> складає 3.85 мол.% і знаходиться в межах 31.85-34.70 мол.% GeSe<sub>2</sub>. З пониженням температури область гомогенності звужується і при температурі ізотермічного перерізу (423 К) не перевищує 1.8 мол.%, інтервал існування: 32.20 – 34.00 мол.% GeSe<sub>2</sub> (рис.4 б) [252].

За останніми результатами встановлено, що селенід складу Tl<sub>2</sub>GeSe<sub>3</sub> плавиться конгруентно у перехідній точці при температурі 706 К [224].

### 3.1.3. Системи $Tl_2X-SnX_2$

**Система  $Tl_2S-SnS_2$ .** За результатами авторів [208] встановлено, що в системі  $Tl_2S-SnS_2$  утворюються дві тернарні сполуки складів  $Tl_4SnS_4$ ,  $Tl_2SnS_3$ , з конгруентним характером плавлення при температурах 723 та 693 К відповідно та одна складу  $Tl_4Sn_5S_{12}$ , що перитектично розкладається при 730 К.

Для визначення областей гомогенності тернарних сульфідів стануму(IV) з конгруентним характером плавлення за основу взято дані фізико-хімічної взаємодії в системі  $Tl_2S-SnS_2$ , що представлені у [210]. В системі утворюються три проміжні сполуки з конгруентним характером плавленням –  $Tl_4SnS_4$  (738 К) та  $Tl_2SnS_3$  (698 К), а також  $Tl_2Sn_2S_5$ , що плавиться інконгруентно при температурі (733 К).

Аналіз результатів КДТА сплавів підсистем  $Tl_2S-Tl_2SnS_3$  та  $Tl_4SnS_4-Tl_2Sn_2S_5$  в концентраційних межах 29.5-37.2 мол.%  $SnS_2$  і 46.5-52.0 мол.%  $SnS_2$ , показав, що температурний максимум (741 К), в межах існування тетраталій(I)тетратіостанату(IV) ( $Tl_4SnS_4$ ), співпадає з стехіометричним складом, а у випадку диталій(I)тритіостанату(IV)  $Tl_2SnS_3$  зміщений на 0.1 мол.% в бік  $Tl_4SnS_4$  (точка В, 702 К), (Рис.5 а,б) [253].

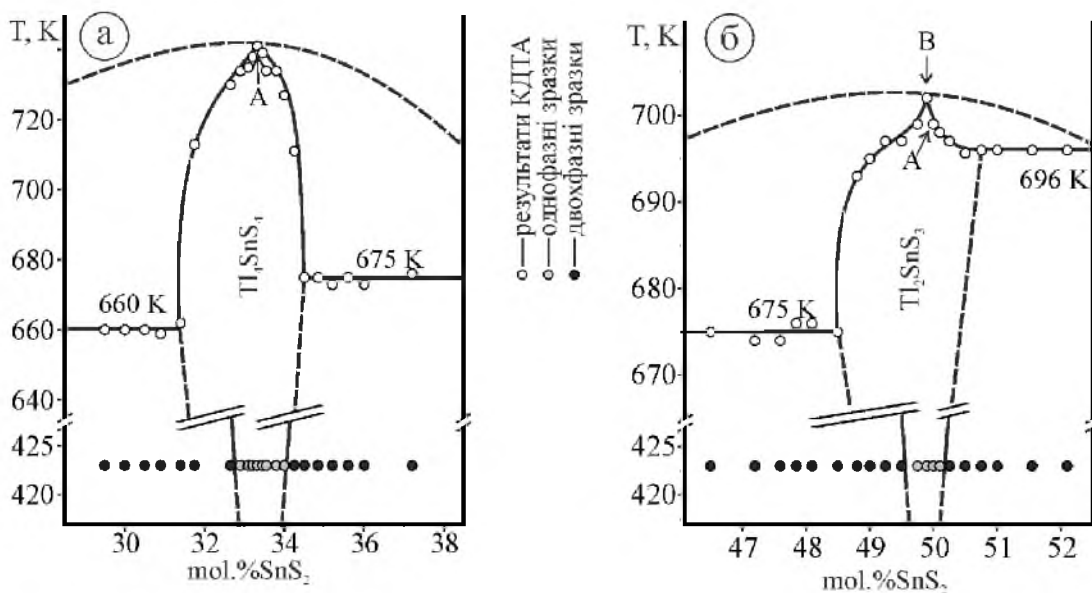


Рис.5. Область гомогенності сполук  $Tl_4SnS_4$  (а) та  $Tl_2SnS_3$  (б) [253]

Області гомогенності сполук при температурах евтектичних перетворень складають 3.1 мол.% (31.4 – 34.5 мол.% SnS<sub>2</sub>) для Tl<sub>4</sub>SnS<sub>4</sub> та 1.75 мол.% (48.5 – 50.25 мол.% SnS<sub>2</sub>) – Tl<sub>2</sub>SnS<sub>3</sub>. За даними вимірювання мікротвердості та результатами мікроструктурного аналізу визначено, що області гомогенності сполук Tl<sub>4</sub>SnS<sub>4</sub> та Tl<sub>2</sub>SnS<sub>3</sub> при 423 К не перевищують 1.4 мол. % (Tl<sub>4</sub>SnS<sub>4</sub>) та 0.5 мол.% (Tl<sub>2</sub>SnS<sub>3</sub>) [253].

**Система Tl<sub>2</sub>Se–SnSe<sub>2</sub>.** Фізико-хімічна взаємодія в системі Tl<sub>2</sub>Se–SnSe<sub>2</sub> досліджувалась неодноразово, а отримані результати суттєво різняться. Так, згідно отриманих авторами [217] результатів в системі Tl<sub>2</sub>Se–SnSe<sub>2</sub> утворюються три сполуки Tl<sub>4</sub>SnSe<sub>4</sub> - перитектично розкладається при 698 К, Tl<sub>2</sub>SnSe<sub>3</sub> - плавиться при 745 К конгруентно та Tl<sub>2</sub>Sn<sub>2</sub>Se<sub>5</sub>, яка стійка у вузькому інтервалі температур - утворюється в результаті евтектоїдної реакції при 648 К і перитектично розкладається при 733 К. За даними [218], сполуки Tl<sub>4</sub>SnSe<sub>4</sub> та Tl<sub>2</sub>SnSe<sub>3</sub> плавяться інконгруентно, результати роботи [210], вказують на конгруентний характер плавлення. Про існування сполуки Tl<sub>2</sub>Sn<sub>2</sub>Se<sub>5</sub> автори [210, 218] не згадують.

Нещодавно проведені дослідження [222] навели результати, що підтверджують утворення двох нових хімічних сполук з конгруентним характером плавлення, а саме Tl<sub>30</sub>SnSe<sub>17</sub> (663 К) та Tl<sub>4</sub>Sn<sub>3</sub>Se<sub>8</sub> (749 К). Tl<sub>4</sub>Sn<sub>3</sub>Se<sub>8</sub> володіє поліморфним перетворенням при 629 К. Однак результати отримані [223] при вивченні фазових рівноваг у системі Tl<sub>2</sub>Se–SnSe<sub>2</sub> підтвердили існування тільки трьох тернарних селенідів складів Tl<sub>2</sub>Sn<sub>2</sub>Se<sub>5</sub>, Tl<sub>2</sub>SnSe<sub>3</sub>, Tl<sub>4</sub>SnSe<sub>4</sub>.

Уточнення діаграми стану системи на основі бінарних селенідів талію(I) та станум (IV) підтвердило існування трьох тернарних селенідів складу: Tl<sub>4</sub>SnSe<sub>4</sub> і Tl<sub>2</sub>SnSe<sub>3</sub>, що плавляться конгруентно при 718 та 735 К відповідно, а також Tl<sub>2</sub>Sn<sub>2</sub>Se<sub>5</sub>, яка стійка в інтервалі температур: утворюється при 648 К і перитектично розкладається при 733 К (рис.6 а) [253]. Встановлено координати нонваріантних точок, при яких відбуваються евтектичні перетворення:

12.5 мол.% SnSe<sub>2</sub>, 633 К; 40 мол.% SnSe<sub>2</sub>, 693 К, 62 мол.% SnSe<sub>2</sub>, 723 К  
(Рис.6 а).

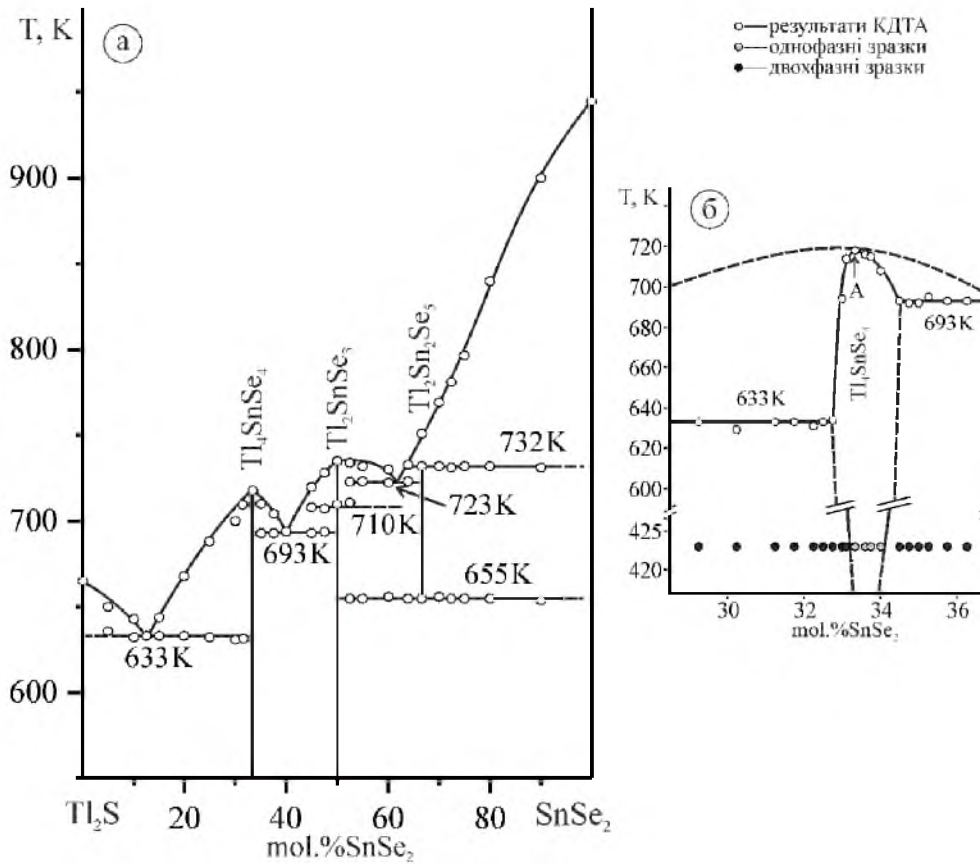


Рис.6. Діаграма стану системи Tl<sub>2</sub>Se–SnSe<sub>2</sub> (а) та область гомогенності сполуки Tl<sub>4</sub>SnSe<sub>4</sub> (б) [253]

Методом ДТА виявлено наявність поліморфного перетворення Tl<sub>2</sub>SnSe<sub>3</sub> при 710 К, яке не вдалося підтвердити методом РФА. Можливо це пов'язано з тим, що при спробі отримання високотемпературної модифікації швидкість загартування сплаву є недостатньою, а також наявність у тернарного селеніду суттєвого переохолодження (біля 30 К) [253].

Мікродіаграма стану в області існування тернарного селеніду Tl<sub>4</sub>SnSe<sub>4</sub>, побудована на основі аналізу ряду сплавів в інтервалі концентрацій 29.25 – 36.25 мол.% SnSe<sub>2</sub> (Рис.6 б) Встановлено, що максимум на мікродіаграмі (точка А) співпадає з стехіометричним складом. За результатами мікроструктурного аналізу та визначення мікротвердості сплавів встановлено, що область гомогенності незначно звужується і при температурі 423 К не

перевищує 1 мол.% і знаходиться в межах 33.1-33.75 мол.% SnSe<sub>2</sub>. Суттєвої області існування сполуки Tl<sub>2</sub>SnSe<sub>3</sub> не зафіксовано.

### *3.2 Системи Tl<sub>2</sub>X–BX*

#### *3.2.1. Системи Tl<sub>2</sub>X–GeX*

**Система Tl<sub>2</sub>S–GeS.** Згідно роботи [254] переріз Tl<sub>2</sub>S–GeS системи Tl–Ge–S є не квазібінарним з широкою областю розшарування.

**Система Tl<sub>2</sub>Se–GeSe.** Переріз Tl<sub>2</sub>Se–GeSe системи Tl–Ge–Se теж є не квазібінарним та характеризується формуванням тернарної фази Tl<sub>2</sub>GeSe<sub>2</sub>, що плавиться інконгруентно при 730 К [197, 254].

**Система Tl<sub>2</sub>Te–GeTe.** У роботі [255] представлено діаграму стану системи на основі бінарних телуридів талію(I) та германію(II) Tl<sub>2</sub>Te–GeTe. В системі реалізуються дві складу Tl<sub>8</sub>GeTe<sub>5</sub> та Tl<sub>2</sub>GeTe<sub>2</sub>. Перша з них плавиться конгруентно при 753 К, а друга – розкладається за перитектичною реакцією при 690 К. Обидві сполуки володіють поліморфними перетворенням при 613 та 598 К відповідно.

#### *3.2.2. Системи Tl<sub>2</sub>X–SnX*

**Система Tl<sub>2</sub>S–SnS.** За даними авторів [209], квазібінарний переріз Tl<sub>2</sub>S–SnS характеризується утворенням двох тернарних сполук: Tl<sub>4</sub>SnS<sub>3</sub> та Tl<sub>2</sub>Sn<sub>2</sub>S<sub>3</sub>. Tl<sub>4</sub>SnS<sub>3</sub> характеризується конгруентним плавленням (623 К) та зазнає поліморфного перетворення при 600 К, а Tl<sub>2</sub>Sn<sub>2</sub>S<sub>3</sub> плавиться інконгруентно (679 К). У системі існують дві нонваріантні евтектичні точки, одна перитектична та метатектичні точки.

Конгруентний характер плавлення тернарного сульфїду Tl<sub>4</sub>SnS<sub>3</sub> викликає певні сумніви, оскільки встановлені [209] температури евтектичних перетворень поблизу тернарної фази (618 К) відрізняються від наведеної

температури плавлення  $Tl_4SnS_3$  (623 K) на 5 K, що лежить в межах похибки методу ДТА. У зв'язку з цим методами ДТА та РФА проведено уточнення [211] характеру фізико-хімічної взаємодії на квазібінарному перерізі  $Tl_2S-SnS$  у всьому концентраційному інтервалі та побудовано відповідну діаграму стану (Рис.7). Встановлено, що сполука  $Tl_4SnS_3$  утворюється за перитектичною реакцією  $L+Tl_2S \leftrightarrow Tl_4SnS_3$  при температурі 626 K. Ендотермічні ефекти при 600 K, імовірно, належать поліморфному перетворенню тернарної сульфїду  $Tl_4SnS_3$  із низькотемпературної у високотемпературну модифікацію. Підтверджено характер плавлення діталій(I) тритіодистанату(II)  $Tl_2Sn_2S_3$ .

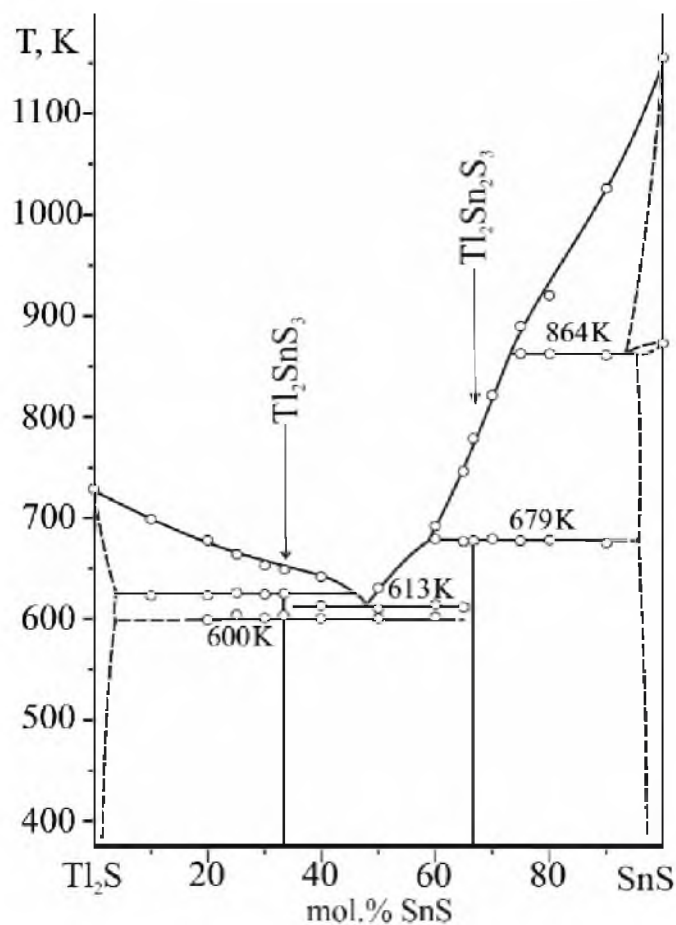


Рис. 7. Діаграма стану системи  $Tl_2S-SnS$  [211]

У системі  $Tl_2S-SnS$  відбуваються чотири нонваріантні процеси: метатектичний (на основі поліморфного перетворення станум (II) сульфїду  $wtm-SnS \leftrightarrow L+ntm-SnS$ , при 864 K; перитектичний  $L+Tl_2S \leftrightarrow wtm-Tl_4SnS_3$  при 626 K; перитектичний  $L+ntm-SnS \leftrightarrow Tl_2Sn_2S_3$  при 679 K та евтектичний  $L \leftrightarrow wtm-Tl_4SnS_3+Tl_2Sn_2S_3$  при 613 K.

Протяжність твердих розчинів на основі вихідних бінарних компонентів, при температурі гомогенізуючого відпалу (573 К), не перевищує 10 мол. %.

**Система  $Tl_2Se-SnSe$ .** За результатами роботи [256] система  $Tl_2Se-SnSe$  відноситься до перитектичного типу та відсутністю утворення тернарної фази. Максимальна концентрація твердих розчинів на основі талій(I) селеніду, утворених за перитектичною реакцією при 673 К, складає ~12 мол. %  $SnSe$ . У системі  $Tl_2Se-SnSe$  проходить евтектоїдний процес на основі поліморфного перетворення  $SnSe$  (92 мол. %  $SnSe$ , 753 К), що зумовлено поліморфним перетворенням  $SnSe$  при 798 К. Із зменшенням температури область твердих розчинів помітно звужується.

Згідно проведеного уточнення фізико-хімічної взаємодії в системі  $Tl_2Se-SnSe$  [225] утворюються дві тернарні сполуки талій(I) триселеностанат(II)  $Tl_4SnSe_3$ , що плавиться конгруентно при 706 К та діталій(I) триселенодистанат(II)  $Tl_2Sn_2Se_3$ , яка утворюється за перитектичною реакцією  $L + нтм-SnSe \leftrightarrow Tl_2Sn_2Se_3$  при 683 К і твердофазно розкладається ( $Tl_2Sn_2Se_3 \leftrightarrow Tl_4SnSe_3 + нтм-SnSe$ ) при 640 К, тобто існує у дуже вузькому температурному інтервалі ~ 43 К (Рис.8). За результатами ДТА (наявність трьох – чотирьох ендотермічних ефектів на термограмах зразків часткової системи  $Tl_4SnSe_3-SnSe$ ) зроблено припущення про можливість існування фази складу  $Tl_2Sn_2Se_3$ , аналогічної до  $Tl_2Sn_2S_3$ .

Ліквідус системи складається з чотирьох гілок первинних кристалізацій, які перетинаються у трьохнонваріантних точках з координатами: 47 мол. %  $SnSe$ , 663 К (евтектичний  $L \leftrightarrow Tl_4SnSe_3 + Tl_2Sn_2Se_3$ ); 50 мол. %  $SnSe$ , 683 К (перитектичний  $L + нтм-SnSe \leftrightarrow Tl_2Sn_2Se_3$ ); 59 мол. %  $SnSe$ , 764 К (метатектичний  $втм-SnSe \leftrightarrow L + нтм-SnSe$ ).

Граничні тверді розчини в системі  $Tl_2Se-SnSe$  не перевищують 37 мол. % на основі талій(I) селеніду і 10 мол. % на основі низькотемпературної модифікації станум(II) селеніду.

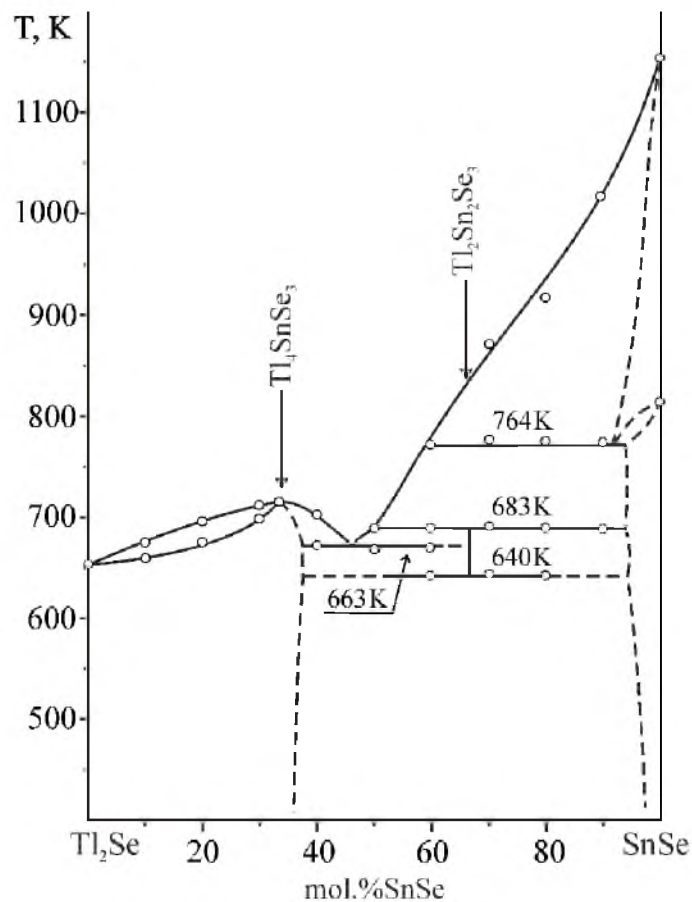


Рис.8. Діаграма стану системи Tl<sub>2</sub>Se–SnSe [225]

**Система Tl<sub>2</sub>Te–SnTe.** Утворення тернарної фази Tl<sub>4</sub>SnTe<sub>3</sub> та евтектичний тип взаємодії у системі SnTe–Tl<sub>4</sub>SnTe<sub>3</sub> підтверджено рядом робіт [232, 257-259]. Однак, існують певні суперечливості щодо взаємодії на перерізі Tl<sub>2</sub>Te–SnTe, що в першу чергу пов'язані з фізико-хімічною взаємодією у підсистемі Tl<sub>2</sub>Te–Tl<sub>4</sub>SnTe<sub>3</sub>. Так авторами [257] вказується на часткову квазібінарність перерізу Tl<sub>2</sub>Te–SnTe і формування у ній сполуки Tl<sub>4</sub>SnTe<sub>3</sub> із конгруентним характером плавлення при 828 К. З точки зору авторів [257], часткова система Tl<sub>2</sub>Te–Tl<sub>4</sub>SnTe<sub>3</sub> є неквазібінарною: зразки в області концентрацій від 0 до 7 мол.% SnTe є трифазними, а у області концентрацій 7-12 мол.% SnTe – двофазними, що встановлено за результатами дослідження мікротвердості.

Однак у роботі [259] вказується на утворення неперервного ряду твердих розчинів у системі Tl<sub>2</sub>Te–Tl<sub>4</sub>SnTe<sub>3</sub>, а відтак і повну квазібінарність перерізу Tl<sub>2</sub>Te–SnTe.



Зазначені протиріччя спонукали повторне дослідження 14 сплавів у системі  $\text{Tl}_2\text{Te}-\text{SnTe}$ . Встановлено, що у системі  $\text{Tl}_2\text{Te}-\text{SnTe}$  не відбувається розриву розчинності твердих розчинів між бінарним  $\text{Tl}_2\text{Te}$  та тернарним талій(I) трителуранатом(II). Уточнено температуру плавлення тернарної сполуки  $\text{Tl}_4\text{SnTe}_3$  (817 K) та координати нонваріантної евтектичної точки (57 мол.%  $\text{SnTe}$ , 773 K) [260] (Рис.9).

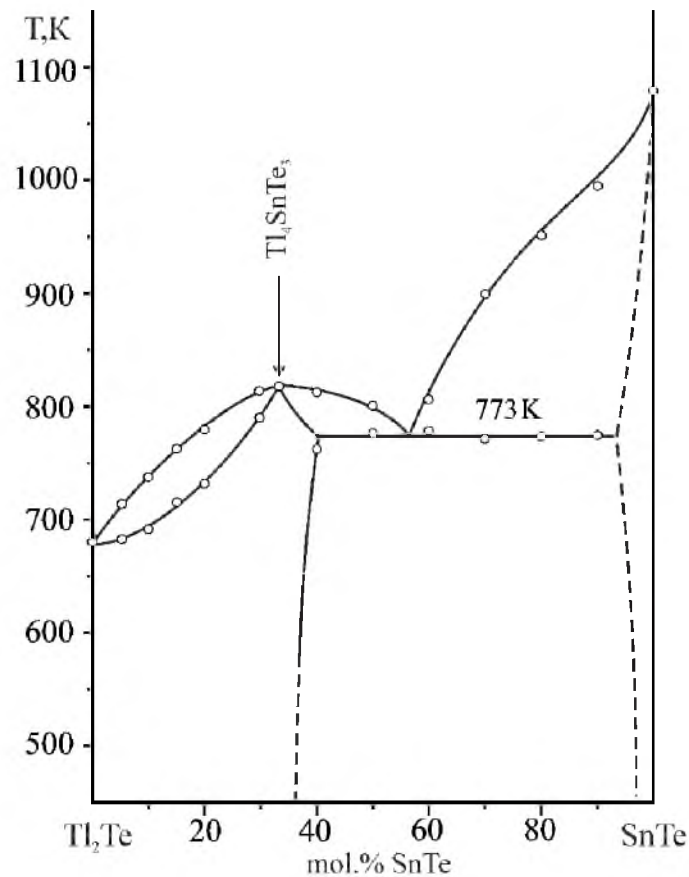


Рис.9. Діаграма стану системи  $\text{Tl}_2\text{Te}-\text{SnTe}$  [260]

Підтвердження не ізоструктурності фаз  $\text{Tl}_2\text{Te}$  та  $\text{Tl}_4\text{SnTe}_3$  [39,261] та можливість отримання у твердому стані  $\text{Tl}_2\text{Te}$  з моноклінною структурою спонукало до більш детального вивчення взаємодії в системі між бінарним талій(I) телуридом та тернарним талій(I) трителуранатом(II). Уточнену діаграму стану  $\text{Tl}_2\text{Te}-\text{Tl}_4\text{SnTe}_3$  представлено на Рис.10.

Показано, що система  $\text{Tl}_2\text{Te}-\text{Tl}_4\text{SnTe}_3$  характеризується розривом розчинності у інтервалі концентрацій 4–14 мол.%  $\text{Tl}_4\text{SnTe}_3$  і проходженням перитектичної взаємодії  $L+\text{Tl}_4\text{SnTe}_3 \leftrightarrow \text{Tl}_2\text{Te}$ . В результаті проведених

досліджень встановлено координати нонваріантної перитектичної точки:  
5 мол.%  $Tl_4SnTe_3$ , 715 К.

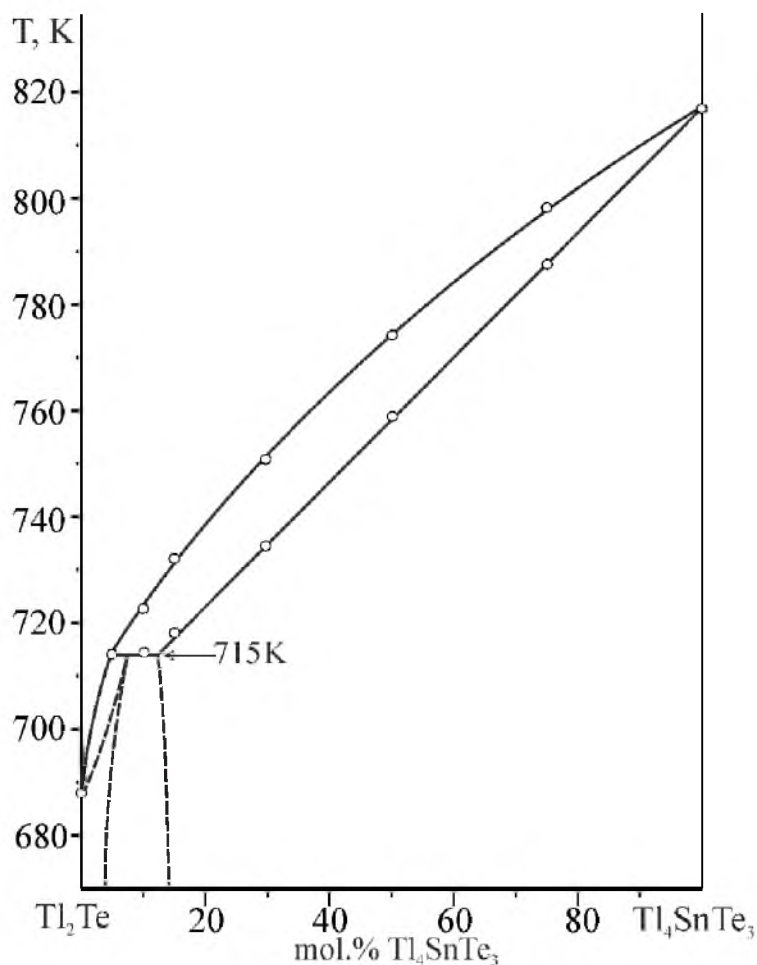


Рис.10. Діаграма стану підсистеми  $Tl_2Te$ - $Tl_4SnTe_3$

### 3.2.3. Системи $Tl_2X$ - $PbX$

**Система  $Tl_2S$ - $PbS$ .** Дослідження фазових рівновагах та відповідні діаграми стану системи  $Tl_2S$ - $PbS$  представлені у роботах [236,237]. Переріз  $Tl_2S$ - $PbS$  характеризується наявністю нонваріантної евтектичної рівноваги (13 мол.%  $PbS$ , 703 К [237], 10 мол.%  $PbS$ , 689 К), а також формуванням за перитектичною реакцією тернарної фази. Однак, згідно [237] у системі  $Tl_2S$ - $PbS$  існує фаза складу  $Tl_6PbS_4$  (738 К), а відповідно до [236] – фаза  $Tl_4PbS_3$  (733К), що зазнає поліморфного перетворення при 693 К.

Уточнення характеру фізико-хімічної взаємодії у системі  $Tl_2S$ - $PbS$  здійснено колективом авторів [262]. За результатами ДТА та РФА встановлено,

що в системі  $Tl_2S-PbS$  (Рис.11) утворюється одна тернарна фаза складу  $Tl_4PbS_3$  за перитектичною реакцією  $L+PbS \leftrightarrow Tl_4PbS_3$  (725 K) При температурі  $\sim 689$  K зазнає поліморфного перетворення. На термограмах спостерігається недостатня кількість ендотермічних ефектів в інтервалі концентрацій 70-80 мол.%  $Tl_2S$ , що є наслідком близьких значень температур поліморфного перетворення та нонваріантної евтектичної горизонталі на термограмах зразків.

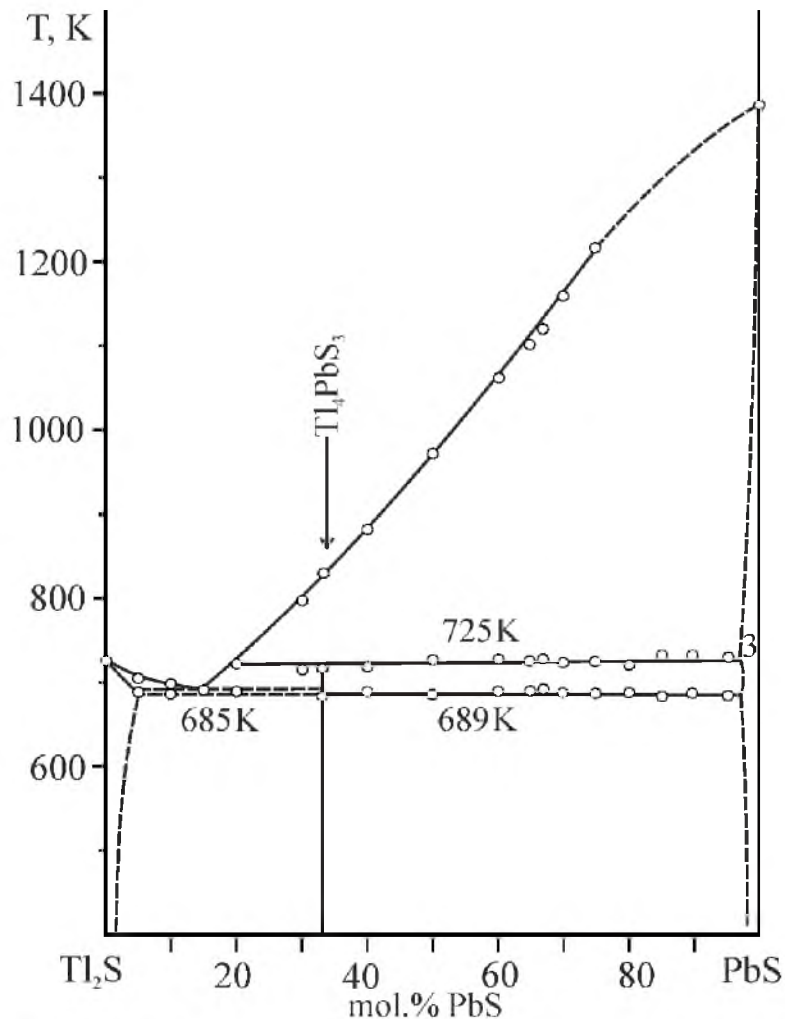


Рис.11. Діаграма стану системи  $Tl_2S-PbS$  [262]

Ліквідус системи складається із трьох гілок первинної кристалізації: бінарного плюмбум(II)сульфіду (0-80 мол.%  $Tl_2S$ ), втм-талій(I)тритіоплюмбату(II) (80-85 мол.%  $Tl_2S$ ) та бінарного талій(I) сульфід (80-100 мол.%  $Tl_2S$ ). Гілки первинних кристалізацій перетинаються у двох нонваріантних точках: евтектичній, якій відповідає рівноважний процес

$L \leftrightarrow Tl_2S + vtm - Tl_4PbS_3$  (температура 685 К) та перитектичний – рівноважний процес  $L + PbS \leftrightarrow vtm - Tl_4PbS_3$  (температура 725 К).

За результатами РФА в системі  $Tl_2S - PbS$  знайдено три системи рефлексів, які відповідають кубічній ( $PbS$ ) та невідомій фазі (концентраційний інтервалі 0–60 мол.%  $Tl_2S$ ), тригональній ( $Tl_2S$ ) і невідомій фазі (концентраційний інтервалі 70–95 мол.%  $Tl_2S$ ). Рефлекси на дифрактограмах невідомої фази, імовірно, належать тернарній сполуці  $Tl_4PbS_3$ .

Сталість параметрів ґратки, розрахованих на основі дифрактограм зразків, вказує на вузькі області утворення граничних твердих розчинів біля вихідних бінарних халькогенідів, а також на відсутність твердих розчинів всередині системи.

**Система  $Tl_2Se - PbSe$ .** Перші дослідження системи  $Tl_2Se - PbSe$  показують на відсутність тернарної фази. Описано лише утворення за перитектичною реакцією твердих розчинів на основі  $Tl_2Se$  при температурі 818 К. Максимальна розчинність на основі талій(I) селеніду (при температурі перитектики) складає ~37 мол.%  $PbSe$ . Протяжність граничних твердих розчинів на основі плюмбум(II) не перевищує 5 мол.% [256]. Пізніші дослідження [54] показали, на формування у зазначеній системі тернарної сполуки  $Tl_4PbSe_3$ , з конгруентним характером плавлення при 823 К.

Отримані авторами [263] результати, за допомогою сучасних методів фізико-хімічного аналізу свідчать про те, що у системі  $Tl_2Se - PbSe$  формується тернарна фаза складу  $Tl_4PbSe_3$  з конгруентним характером плавлення при 803 К (*Рис.12*).

Встановлено, що система  $Tl_2Se - PbSe$  належить до евтектичного типу взаємодії. Гілки первинних кристалізацій сплавів перетинаються в нонваріантній евтектичній точці з координатами: 40 мол.%  $PbSe$ , 800 К (евтектичний процес  $L \leftrightarrow Tl_2Se + Tl_4PbSe_3$ ) [263].

На дифрактограмах зразків підсистеми  $Tl_2Se - Tl_4PbSe_3$  (інтервал концентрацій 0-33.33 мол.%  $PbSe$ ) спостерігалось закономірне зміщення основних рефлексів, що є характерним для утворення твердих розчинів. РФА

зразків, відпалених при 573 К, показав, що граничні тверді розчини на основі вихідних бінарних селенідів не перевищують 35 (Tl<sub>2</sub>Se) і 10 (PbSe) мол.% [226].

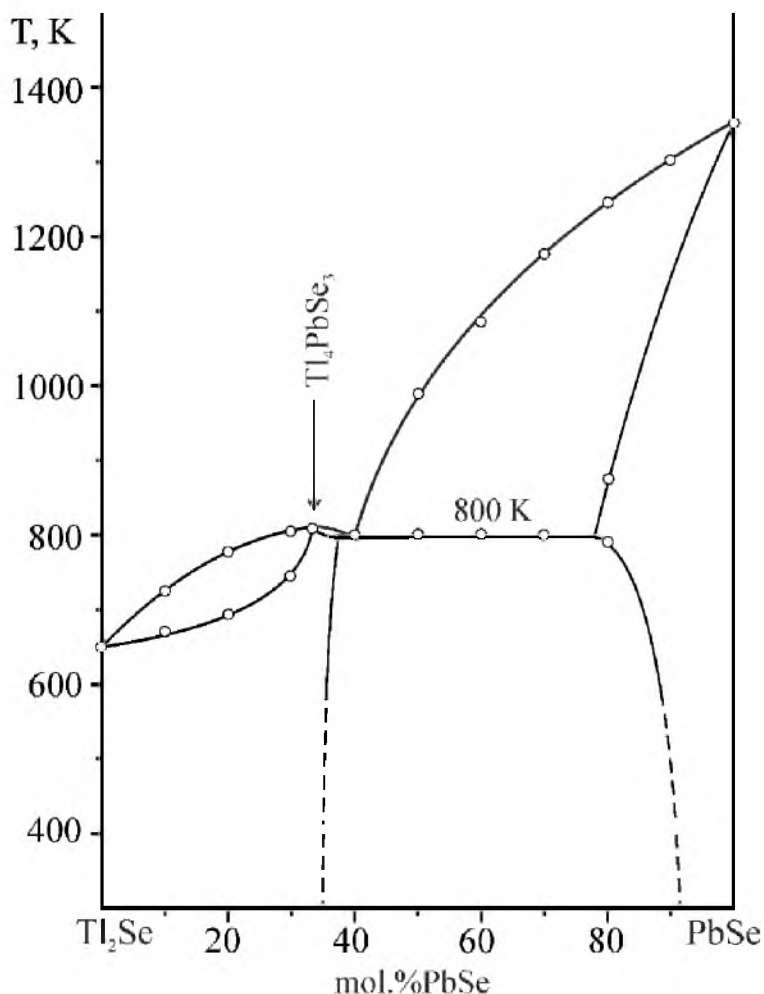


Рис.12. Діаграма стану системи Tl<sub>2</sub>Se–PbSe [263]

**Система Tl<sub>2</sub>Te–PbTe.** Дослідження фізико-хімічної взаємодії у системі Tl<sub>2</sub>Te–PbTe здійснювались неодноразово. Згідно даних авторів [243], система Tl<sub>2</sub>Te–PbTe характеризується утворенням однієї проміжної складної сполуки з конгруентним характером плавленням Tl<sub>4</sub>PbTe<sub>3</sub> (893 К). Встановлено, що в підсистемі Tl<sub>4</sub>PbTe<sub>3</sub>–Tl<sub>2</sub>Te проявляється широка область твердих розчинів на основі тернарного телуриду та трьохфазна область протяжністю до 10 мол.%.

Однак, авторами [244] встановлено, що система Tl<sub>2</sub>Te–PbTe є квазібінарною з утворенням проміжної фази Tl<sub>4</sub>PbTe<sub>3</sub>, яка перитектично розкладається при 867 К. З боку Tl<sub>2</sub>Te існує вироджена евтектика при 687 К.

Згідно [245], система  $Tl_2Te-PbTe$  відноситься до евтектичного типу (рівноважний процес  $L \leftrightarrow Tl_6PbTe_4 + PbTe$ , 853 К). У системі  $Tl_2Te-PbTe$  утворюється тернарна сполука складу  $Tl_6PbTe_4$ , яка конгруентно плавиться при 867 К. З бінарним телуридом  $Tl_2Te$  утворює неперервний ряд твердих розчинів.

Враховуючи зазначені вище протиріччя, нами проведено повторне дослідження взаємодії у системі  $Tl_2Te-PbTe$  (Рис.13).

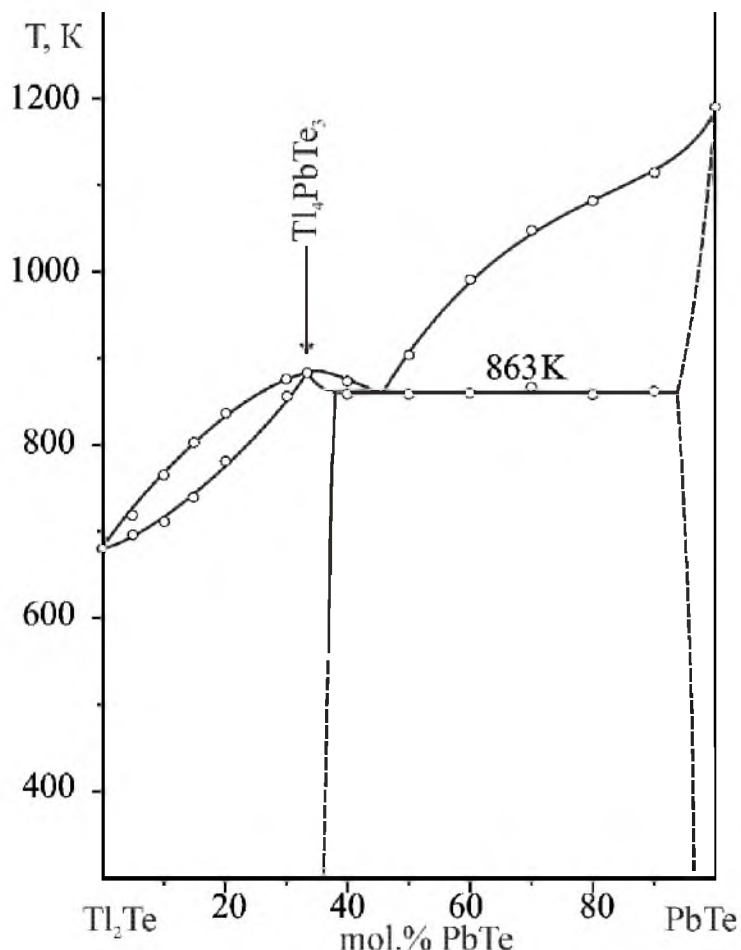


Рис.13. Діаграма стану системи  $Tl_2Te-PbTe$  [264]

За результатами проведених досліджень [264] встановлено квазібінарність перерізу  $Tl_2Te-PbTe$ . Квазібінарна система  $Tl_2Te-PbTe$  характеризується утворенням тернарної сполуки  $Tl_4PbTe_3$  з конгруентним характером плавлення (880 К). Аналогічно в роботі [243], виявлена евтектика між  $Tl_4PbTe_3$  та  $PbTe$ , але з уточненими координатами: 47 мол.%  $Tl_2Te$ , 863 К. Неперервний ряд твердих розчинів утворюється між тернарною фазою та бінарним талій(І)телуридом в інтервалі концентрацій 0 – 37 мол.%  $PbTe$ .

У зв'язку з проведеними дослідженнями із вивчення термодинамічної стабільності фази  $Tl_2Te$  [261] виникла необхідність уточнення діаграми стану  $Tl_2Te-PbTe$  в області концентрацій збагаченій  $Tl_2Te$ . Встановлено, що система  $Tl_2Te-Tl_4PbTe_3$  характеризується наявністю перитектичної взаємодії  $L+Tl_4PbTe_3 \leftrightarrow Tl_2Te$  при температурі 721 К (Рис.14).

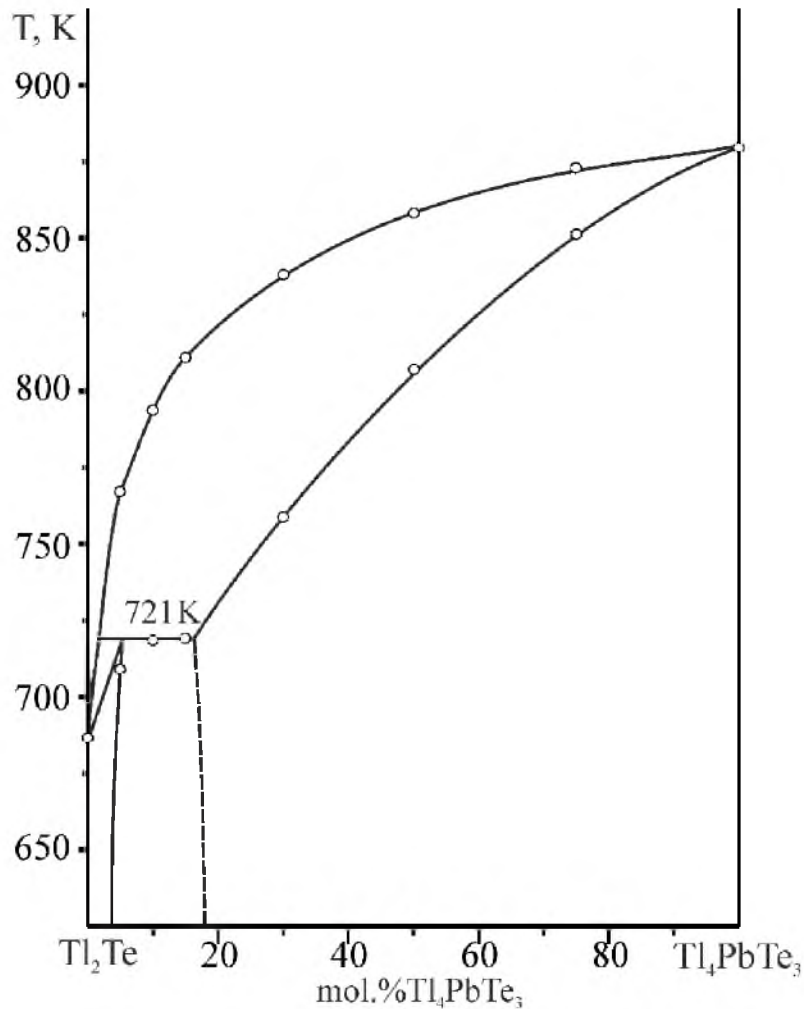


Рис.14. Діаграма стану системи  $Tl_2Te-Tl_4PbTe_3$

Гілки первинних виділень кристалів  $Tl_2Te$  і  $Tl_4PbTe_3$  перетинаються у нонваріантній перитектичній точці з координатами: 2 мол.%  $Tl_4PbTe_3$ , 721 К.

За результатами РФА, встановлено розрив розчинності у системі  $Tl_2Te-Tl_4PbTe_3$  та існування широкої області твердих розчинів (~ 80 мол.%) на основі тернарного  $Tl_4PbTe_3$ .

#### 4. Кристалічна структура проміжних тернарних сполук у системах

##### $Tl_2X-BX_2$ , $Tl_2X-BX$ ( $B - Si, Ge, Sn, Pb$ ; $X - S, Se, Te$ )

Квазібінарні системи  $Tl_2X-BX_2$ , ( $B - Si, Ge, Sn, Pb$ ;  $X - S, Se, Te$ ) характеризуються утворенням проміжних сполук типу  $Tl_4BX_4$ ,  $Tl_2BX_3$ ,  $Tl_2B_2X_5$ .

Для систем за участю двовалентного  $p$ -металу  $Tl_2X-BX$  характерним є формування сполук типу  $Tl_4BX_4$ . Кристалохімічні параметри проміжних сполук представлено у Табл.6.

Таблиця 6. Кристалохімічні параметри тернарних сполук систем  $Tl_2X-BX_2$ ,  $Tl_2X-BX$  ( $B - Si, Ge, Sn, Pb$ ;  $X - S, Se, Te$ ).

Сполука	Сингонія, просторова група	Параметри елементарної комірки	Літ.
$Tl_4SiS_4$	monoclinic C1c1	$a= 12.518(3)$ , $b= 11.241(2)$ , $c= 7.567(2)$ Å, $\beta=112.80(2)^\circ$ , $V= 981.59$ Å <sup>3</sup>	[185]
$Tl_4SiSe_4$	monoclinic C12/c1	$a= 11.664(9)$ , $b= 7.277(4)$ , $c= 24.903(12)$ Å, $\beta=99.93(5)^\circ$ , $V= 2082.07$ Å <sup>3</sup>	[185]
$Tl_4GeS_4$	monoclinic C1c1	$a= 12.501(3)$ , $b= 11.248(2)$ , $c= 7.608(3)$ Å, $\beta=112.21(2)^\circ$ , $V= 2095.76$ Å <sup>3</sup>	[193]
$Tl_4GeSe_4$	monoclinic C12/c1	$a= 11.6700(3)$ , $b= 7.3170(1)$ , $c= 25.6030(10)$ Å, $\beta=106.54(1)^\circ$ , $V= 1200.37$ Å <sup>3</sup>	[202]
$Tl_4SnS_4$	monoclinic P12 <sub>1</sub> /c1	$a= 8.357(3)$ , $b= 8.246(3)$ , $c= 15.334(5)$ Å, $\beta=103.69(3)^\circ$ , $V= 1026.67$ Å <sup>3</sup>	[212]
$Tl_4SnSe_4$	monoclinic P12 <sub>1</sub> /c1	$a= 8.481(2)$ , $b= 8.411(2)$ , $c= 15.800(5)$ Å, $\beta=102.39(2)^\circ$ , $V= 1100.82$ Å <sup>3</sup>	[229]
$Tl_2SiS_3$	triclinic P-1	$a= 6.699(5)$ , $b= 6.645(4)$ , $c= 8.380(5)$ Å, $\alpha=90.32(5)^\circ$ , $\beta=112.00(5)^\circ$ , $\gamma=112.32(5)^\circ$ , $V= 315.17$ Å <sup>3</sup>	[184]

Продовження таблиці 6.



$\text{Tl}_2\text{SiSe}_3$	triclinic P-1	$a= 6.875(2), b= 6.866(2), c= 8.731(2) \text{ \AA},$ $\alpha=90.50(2)^\circ, \beta=111.69(2)^\circ, \gamma=113.70(2)^\circ, V=$ $344.62 \text{ \AA}^3$	[184]
$\text{Tl}_2\text{GeS}_3$	triclinic P-1	$a= 6.717(2), b= 6.749(2), c= 8.448(3) \text{ \AA},$ $\alpha=90.28(4)^\circ, \beta=111.47(4)^\circ, \gamma=113.21(4)^\circ, V=$ $322.54 \text{ \AA}^3$	[195]
$\text{Tl}_2\text{GeSe}_3$	triclinic P-1	$a= 6.925(6), b= 6.934(7), c= 8.771(6) \text{ \AA},$ $\alpha=90.55(7)^\circ, \beta=111.42(6)^\circ, \gamma=114.45(7)^\circ, V=$ $350.43 \text{ \AA}^3$	[184]
$\text{Tl}_2\text{GeTe}_3$	orthorhombic Pnma	$a= 8.303(4), b= 21.5140(90), c= 8.453(6) \text{ \AA},$ $V= 1509.97 \text{ \AA}^3$	[206]
$\text{Tl}_2\text{SnS}_3$	monoclinic C12/m1	$a= 23.052(4), b= 3.8365(8), c= 7.386(2) \text{ \AA},$ $\beta=94.04(2)^\circ, V= 651.59 \text{ \AA}^3$	[213]
$\text{Tl}_2\text{SnSe}_3$	orthorhombic Pnam	$a= 8.051(3), b= 8.169(3), c= 21.24(1) \text{ \AA}, V=$ $1396.93 \text{ \AA}^3$	[230]
$\text{Tl}_2\text{SnTe}_3$	orthorhombic Pnma	$a= 8.410(1), b= 22.251(6), c= 8.499(4) \text{ \AA},$ $V= 1590.43 \text{ \AA}^3$	[234]
$\text{Tl}_2\text{Ge}_2\text{S}_5$	monoclinic C12/c1	$a= 14.967(2), b= 14.980(2), c= 8.812(1) \text{ \AA},$ $\beta=106.98(1)^\circ, V= 1889.57 \text{ \AA}^3$	[194]
$\text{Tl}_2\text{Ge}_2\text{Se}_5$	monoclinic C12/c1	$a= 15.602 (2), b= 15.549(5), c= 9.052(3) \text{ \AA},$ $\beta=107.10(3)^\circ, V= 2098.9 \text{ \AA}^3$	[201]
$\text{Tl}_2\text{Sn}_2\text{S}_5$	monoclinic C12/c1	$a= 11.115(2), b= 7.723(1), c= 11.492(2) \text{ \AA},$ $\beta=108.60(1)^\circ, V= 934.96 \text{ \AA}^3$	[214]
$\text{Tl}_4\text{SnS}_3$	tetragonal P4/ncc	$a= 8.305(1), c= 12.647(3) \text{ \AA}, V= 872.3 \text{ \AA}^3$	[216]
$\text{Tl}_4\text{SnSe}_3$	tetragonal P4/ncc	$a= 8.522(2), c= 12.722(6) \text{ \AA}, V= 923.93 \text{ \AA}^3$	[231]

Продовження таблиці 6.

$Tl_4SnTe_3$	tetragonal I4/mcm	$a= 8.819(2), c= 13.013(3) \text{ \AA}, V= 1012.08 \text{ \AA}^3$	[233]
$Tl_4PbSe_3$	tetragonal P4/ncc	$a= 8.5346(2), c= 12.6871(7) \text{ \AA}, V= 924.1 \text{ \AA}^3$	[264]
$Tl_4PbTe_3$	tetragonal I4/mcm	$a= 8.841(2), c= 13.056(3) \text{ \AA}, V= 1020.5 \text{ \AA}^3$	[233]

#### 4.1. Сполуки типу $Tl_4BX_4$

Характерною особливістю тетраних сполук типу  $Tl_4BX_4$  (де В – Si, Ge, Sn, X – S, Se) є те, що вони кристалізуються у моноклінній сингонії, проте у різних просторових групах. Аніонна група утворюється дещо деформованими тетраедрами  $[BX_4]$ , в яких центральний атом р-елемента координує навколо себе чотири атоми халькогену.

У кристалічній структурі сполук  $Tl_4SiS_4$  та  $Tl_4GeS_4$  (ІІІ  $C1c1$ ) (Рис.15) чітко прослідковується утворення шарів із аніонних груп  $[Si(Ge)S_4]$  вздовж напрямку  $b$ , в яких вони попарно розгорнуті на деякий кут відповідно до напрямку  $a$ . Атоми Тl розташовуються між шарами аніонних груп вздовж напрямку  $b$  (Т12, Т13, Т14) та біля граней тетраєдрів  $[Si(Ge)S_4]$  всередині шарів (Т11) (Рис.16).

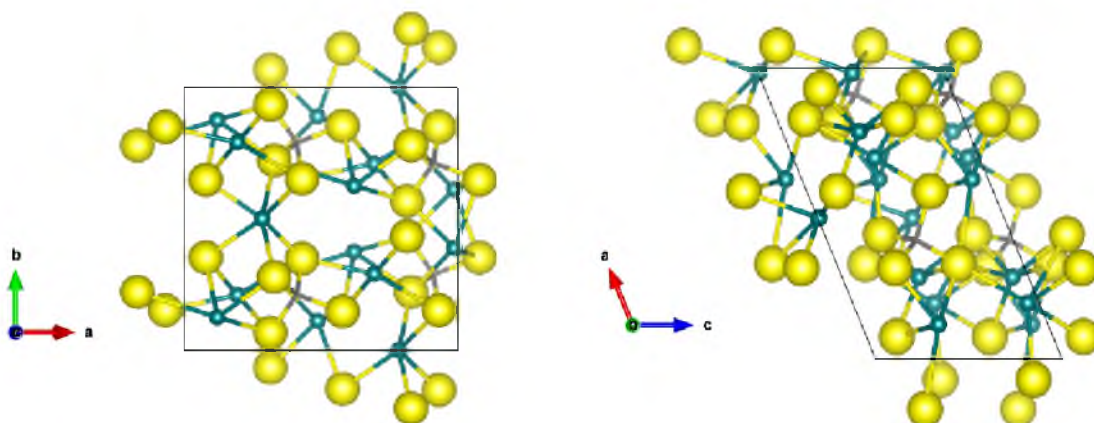


Рис.15. Кристалічна ґратка сполук  $Tl_4Si(Ge)S_4$  (monoclinic,  $C1c1$ ) вздовж напрямків  $c$  та  $b$

Таблиця 7. Кристалічні дані та координати атомів у структурі сполуки  $Tl_4SiS_4$  (monoclinic (mS36), ПГ  $C1c1$  (9),  $a=12.518$ ,  $b=11.241(2)$ ,  $c=7.567 \text{ \AA}$ ,  $\beta=112.8^\circ$ ,  $V=981.59 \text{ \AA}^3$ ) [185]

Atom	No.	OX	SITE	x	y	z
Tl	1	+1	4a	0.4863	0.1113(2)	0.5064
Tl	2	+1	4a	0.1200(3)	0.8751(2)	0.4132(4)
Tl	3	+1	4a	0.1935(3)	0.2096(2)	0.4378(4)
Tl	4	+1	4a	0.2834(2)	0.4999(3)	0.4133(4)
Si	1	+4	4a	0.4106(12)	0.7887(14)	0.4781(20)
S	1	-2	4a	0.3283(13)	0.2784(12)	0.1539(21)
S	2	-2	4a	0.0781(14)	0.6474(14)	0.1620(23)
S	3	-2	4a	0.3140(14)	0.9332(13)	0.3029(21)
S	4	-2	4a	0.4300(12)	0.6516(12)	0.3012(23)

Таблиця 8. Кристалічні дані та координати атомів у структурі сполуки  $Tl_4GeS_4$  (monoclinic (mS36), ПГ  $C1c1$  (9),  $a=12.501$ ,  $b=11.248$ ,  $c=7.608 \text{ \AA}$ ,  $\beta=112.21^\circ$ ,  $V=990.4 \text{ \AA}^3$ ) [185]

Atom	No.	OX	SITE	x	y	z
Tl	1	+1	4a	0.487	0.1119(3)	0.505
Tl	2	+1	4a	0.1185(4)	0.8736(3)	0.4118(7)
Tl	3	+1	4a	0.1936(4)	0.2072(3)	0.4354(7)
Tl	4	+1	4a	0.2842(4)	0.4956(3)	0.4180(6)
Ge	1	+4	4a	0.4103(7)	0.7885(7)	0.4595(11)
S	1	-2	4a	0.3283(14)	0.2800(13)	0.146(2)
S	2	-2	4a	0.0839(14)	0.644(2)	0.148(3)
S	3	-2	4a	0.314(2)	0.9404(14)	0.280(2)
S	4	-2	4a	0.436(2)	0.6430(15)	0.283(3)

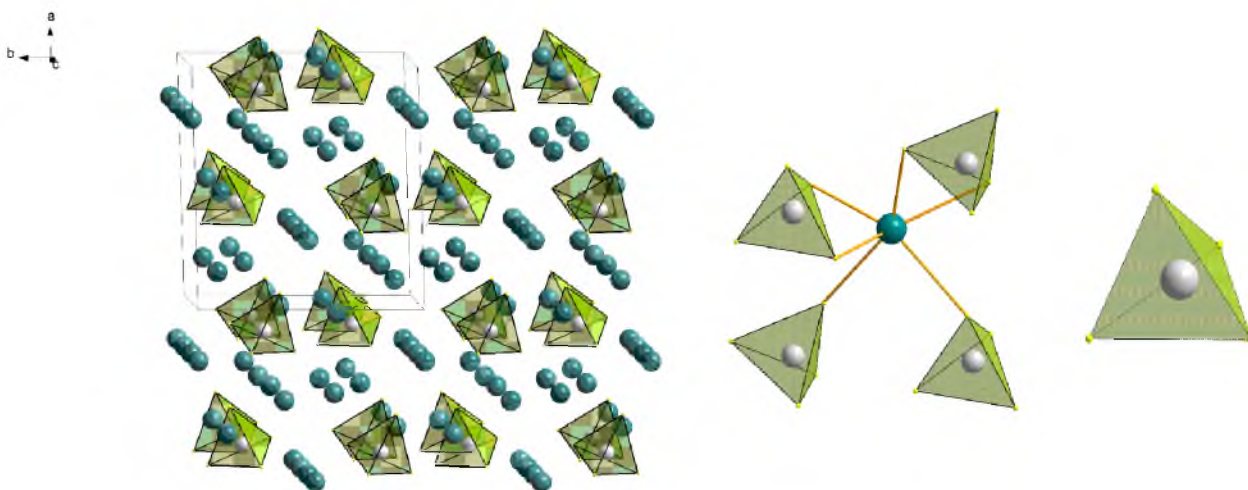


Рис.16. Укладання тетраедрів  $[BS_4]$  та координаційне оточення атомів Tl та Si(Ge) у структурі сполук  $Tl_4Si(Ge)S_4$

Сполуки  $Tl_4SiSe_4$ ,  $Tl_4GeSe_4$  кристалізується у просторовій групі  $C12/c1$ . Для них характерне почергове розташування шарів аніонної групи із тетраедрів  $[Si(Ge)Se_4]$  із різною просторовою орієнтацією в напрямку  $a$ , які поділені між собою шарами катіонної групи (Tl1, Tl4 та Tl5). Атоми Tl2 та Tl3 розташовані між тетраедрами  $[Si(Ge)Se_4]$  всередині шарів аніонної групи. Кожний атом Tl у структурі координується чотирма окремими октаедрами аніонної групи  $[Si(Ge)Se_4]$  (Рис.17).

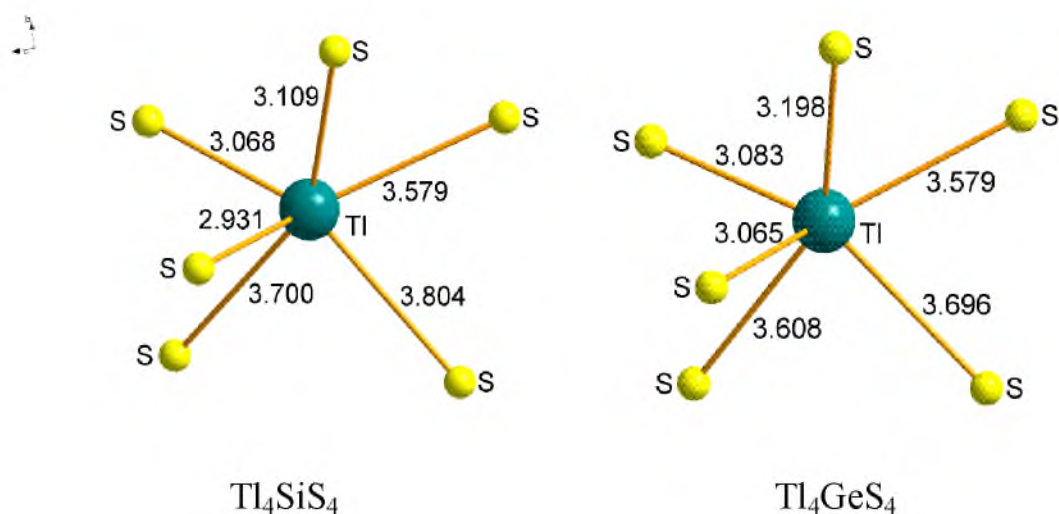


Рис.17. Міжатомні віддалі Tl–Se у структурі сполук  $Tl_4Si(Ge)S_4$

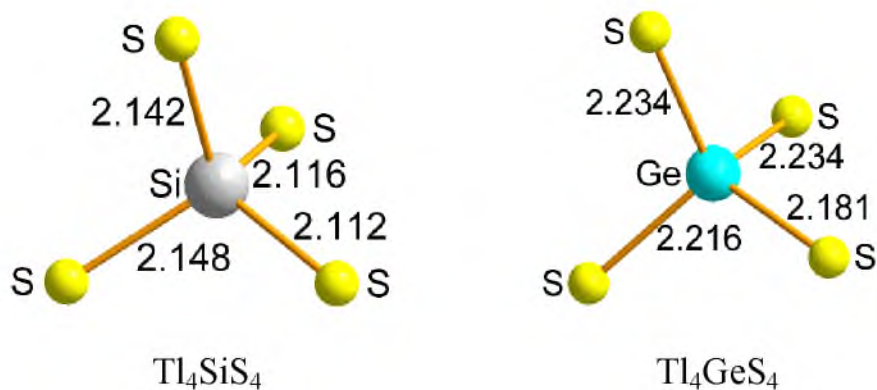


Рис.18. Міжатомні віддалі Si(Ge)–S у структурі сполук  $Tl_4Si(Ge)S_4$

Аніони  $[Si(Ge)Se_4]^{4-}$  оточені дев'ятьма катіонами  $Tl^+$  у формі неправильного координаційного багатогранника (Рис.19-20).

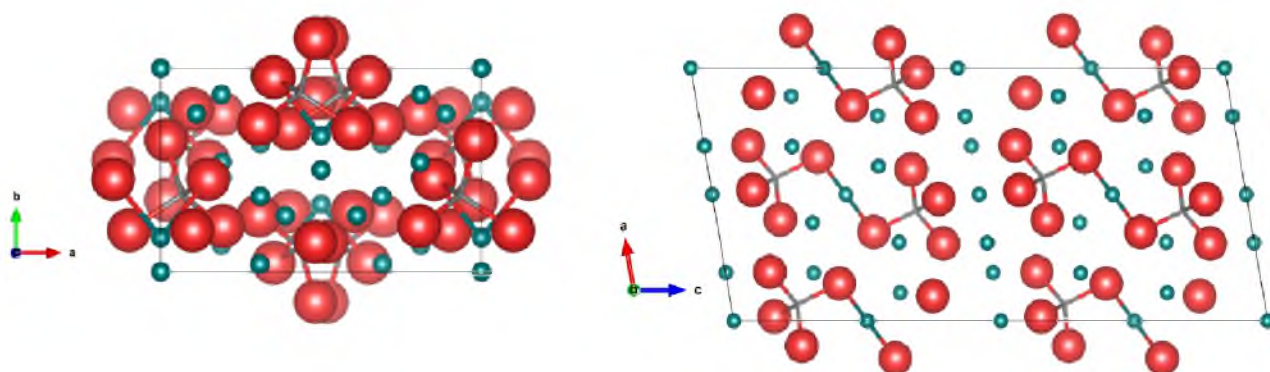


Рис.19. Кристалічна ґратка сполук  $Tl_4Si(Ge)Se_4$  (*monoclinic*,  $C12/c1$ ) вздовж напрямків  $c$  та  $b$

Таблиця 9. Кристалічні дані та координати атомів у структурі сполуки  $Tl_4SiSe_4$  (*monoclinic* ( $mS72$ ), ПГ  $C12/c1$  (15),  $a=11.664$ ,  $b=7.277$ ,  $c=24.903$  Å,  $\beta=99.93^\circ$ ,  $V=2082.07$  Å<sup>3</sup>) [185]

Atom	No.	OX	SITE	x	y	z
Tl	1	+1	8f	0.1911(2)	0.4621(3)	0.0008(1)
Tl	2	+1	8f	0.3887(2)	0.2757(4)	0.6793(1)
Tl	3	+1	8f	0.3110(3)	0.3705(3)	0.8350(1)
Tl	4	+1	4a	0	0	0
Tl	5	+1	4e	0	0.1674(4)	0.75
Si	1	+4	8f	0.0655(13)	0.3766(21)	0.6243(6)

Продовження таблиці 9.

Se	1	-2	8f	0.3060(5)	0.2754(8)	0.4169(2)
Se	2	-2	8f	0.0175(5)	0.3528(7)	0.0772(2)
Se	3	-2	8f	0.4014(5)	0.2969(8)	0.1194(3)
Se	4	-2	8f	0.3521(6)	0.0442(8)	0.2905(2)

Таблиця 10. Кристалічні дані та координати атомів у структурі сполуки  $Tl_4GeSe_4$  (monoclinic (*mS72*), ПГ *C12/c1* (15),  $a=11.670$ ,  $b=7.317$ ,  $c=25.603$  Å,  $\beta=106.54^\circ$ ,  $V=2095.76$  Å<sup>3</sup>) [202]

Atom	No.	OX	SITE	x	y	z
Tl	1	+1	8f	0.1937(2)	0.5390(4)	0.0025(1)
Tl	2	+1	8f	0.3897(3)	0.2775(5)	0.1795(1)
Tl	3	+1	8f	0.3121(3)	0.3719(4)	0.3358(1)
Tl	4	+1	4a	0	0	0
Tl	5	+1	4e	0	0.1695(5)	0.25
Ge	1	+4	8f	0.0641(7)	0.3803(9)	0.1240(3)
Se	1	-2	8f	0.1979(5)	0.2197(9)	0.0823(3)
Se	2	-2	8f	0.5132(5)	0.1566(7)	0.0757(2)
Se	3	-2	8f	0.1039(5)	0.1977(9)	0.3809(3)
Se	4	-2	8f	0.1548(5)	0.4596(9)	0.2123(2)

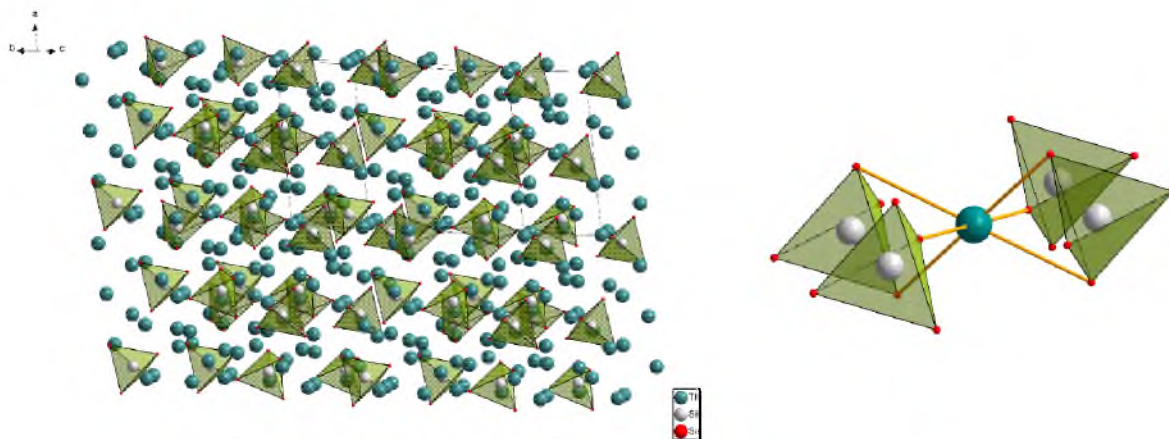


Рис.20. Укладання тетраедрів  $[Si(Ge)Se_4]$  та координаційне оточення атомів Tl у структурі сполук  $Tl_4Si(Ge)Se_4$

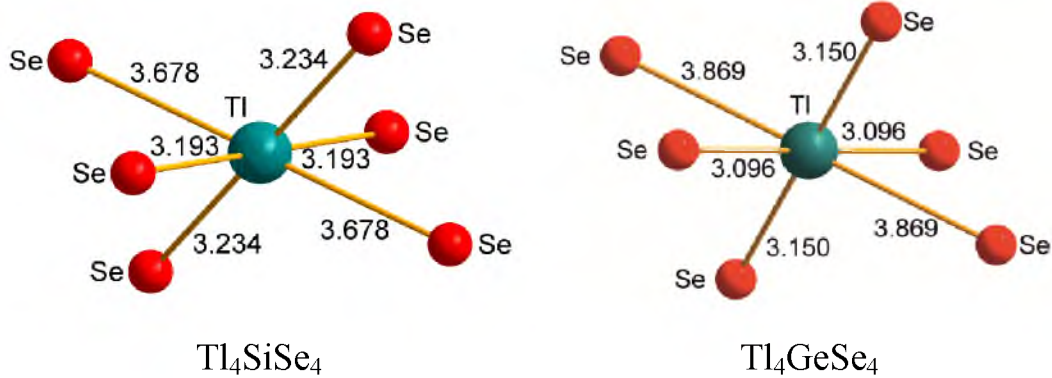


Рис.21. Міжатомні віддали Tl–Se та Si(Ge)–Se у структурі сполук  $Tl_4Si(Ge)Se_4$

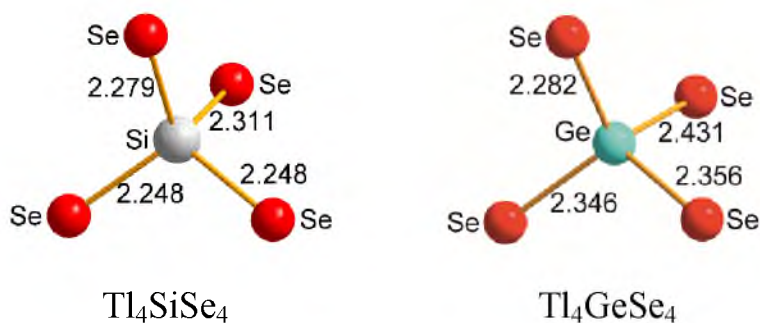


Рис.22. Міжатомні віддали Si(Ge)–Se у структурі сполук  $Tl_4Si(Ge)Se_4$

Сполуки  $Tl_4SnS_4$  та  $Tl_4SnSe_4$  кристалізуються у просторовій групі  $P12_1/c1$ . Кристалічна структура характеризується попарно антисиметричним розташуванням шарів вздовж напрямку  $a$ , в яких атоми катіонної групи Tl1, Tl2, Tl3 чередуються із тетраедрами аніонної групи  $[SnX_4]$  (Рис.23-24).

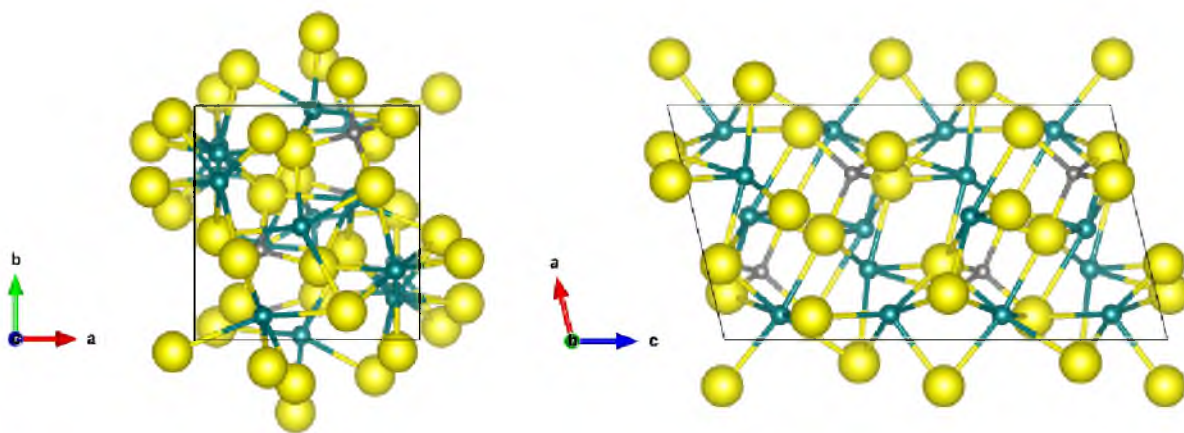


Рис.23. Кристалічна гратка сполук  $Tl_4SnS_4(Se_4)$  (*monoclinic*,  $P12_1/c1$ ) вздовж напрямків  $c$  та  $b$

Таблиця 11. Кристалічні дані та координати атомів у структурі сполуки  $\text{Tl}_4\text{SnS}_4$  (monoclinic (mP36), ПГ  $P12_1/c1$  (14),  $a=8.357$ ,  $b=8.246$ ,  $c=15.334 \text{ \AA}$ ,  $\beta=103.69^\circ$ ,  $V=1026.67 \text{ \AA}^3$ ) [212]

Atom	No.	OX	SITE	x	y	z
Tl	1	+1	4e	0.5264(2)	0.5168(3)	0.1227(1)
Tl	2	+1	4e	0.6985(2)	0.8993(3)	0.1357(1)
Tl	3	+1	4e	0.8912(2)	0.3247(3)	0.1126(1)
Tl	4	+1	4e	0.1066(2)	0.7033(3)	0.1400(1)
Sn	1	+4	4e	0.2907(3)	0.1157(4)	0.1202(2)
S	1	-2	4e	0.677(1)	0.120(1)	0.9659(7)
S	2	-2	4e	0.098(1)	0.054(2)	0.2088(7)
S	3	-2	4e	0.198(1)	0.154(2)	0.5304(8)
S	4	-2	4e	0.447(1)	0.688(2)	0.2836(7)

Таблиця 12. Кристалічні дані та координати атомів у структурі сполуки  $\text{Tl}_4\text{SnSe}_4$  (monoclinic (mP36), ПГ  $P12_1/c1$  (14),  $a=8.481$ ,  $b=8.411$ ,  $c=15.800 \text{ \AA}$ ,  $\beta=102.39^\circ$ ,  $V=1100.82 \text{ \AA}^3$ ) [229]

Atom	No.	OX	SITE	x	y	z
Tl	1	+1	4e	0.5328(4)	0.5217(5)	0.1221(2)
Tl	2	+1	4e	0.7042(5)	0.8948(5)	0.1371(3)
Tl	3	+1	4e	0.8911(5)	0.3262(5)	0.1155(2)
Sn	1	+4	4e	0.2967(7)	0.1147(8)	0.1209(4)
Se	1	-2	4e	0.672(1)	0.125(1)	0.9697(6)
Se	2	-2	4e	0.092(1)	0.058(1)	0.2118(6)
Se	3	-2	4e	0.202(1)	0.143(1)	0.5283(6)
Se	4	-2	4e	0.438(1)	0.691(1)	0.2806(5)



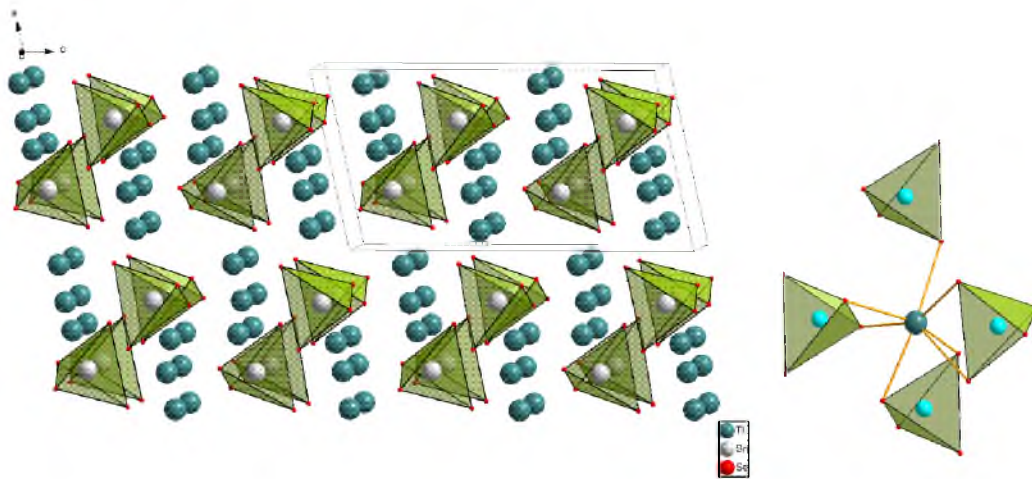


Рис.24. Укладання тетраедрів  $[SnX_4]$  та координаційне оточення атомів Tl у структурі сполук  $Tl_4SnS_4(Se_4)$

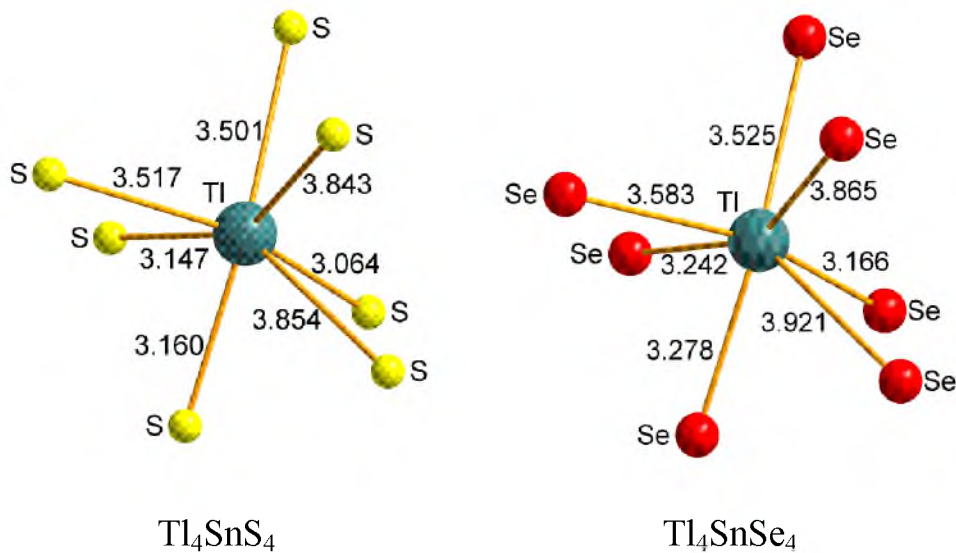


Рис.25. Міжатомні віддалі Tl–S(Se) у структурі сполук  $Tl_4SnS_4(Se_4)$

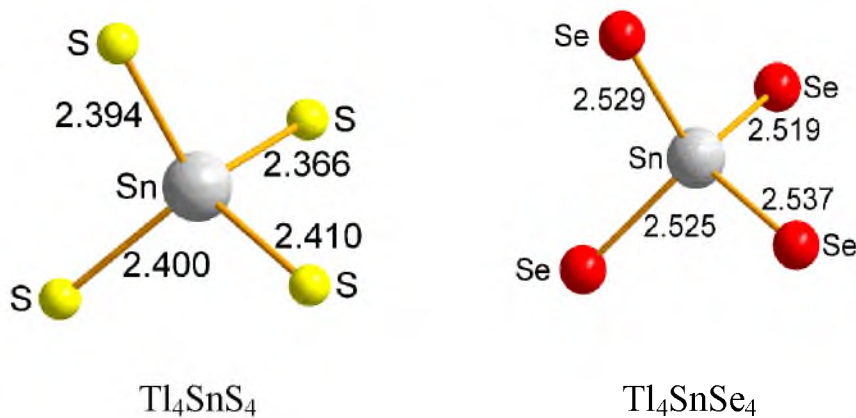


Рис.26. Міжатомні віддалі Ge(Sn)–S(Se) у структурі сполук  $Tl_4Ge(Sn)S_4(Se_4)$

## 4.2. Сполуки типу $Tl_2BX_3$

Сполуки типу  $Tl_2BX_3$  кристалізуються у трьох сингоніях: триклінній  $Tl_2Si(Ge)S_3(Se)_3$  ( $P-1$ ) (Рис.27), моноклінній  $Tl_2SnS_3$  ( $C12/m1$ ) (Рис.32) та орторомбічній  $Tl_2Ge(Sn)Te_3$  ( $Pnma$ ) (Рис.345),  $Tl_2SnSe_3$  ( $Pnam$ ) (Рис.40). Аніонну групу утворюють тетраедри  $[BX_4]$ , в яких атом  $p$ -елемента оточений чотирма атомами халькогену.

У сполуках  $Tl_2Si(Ge)S_3(Se)_3$ , тетраедри з'єднані ребрами в ізольовані пари, як представлено на Рис.28. У межах другого координаційного оточення (ДКО) атоми Тl займають тетраедричні порожнини та дещо зміщені до однієї з трикутних граней оточення з атомів халькогену. В структурі сполуки  $Tl_2SnS_3$ , тетраедри з атомів сірки навколо атомів Sn утворюють незкінчені ланцюги зі з'єднаних між собою вершинами тетраедрів  $[SnS_4]$  (Рис.33). Атоми Талію знаходяться в проміжках між ланцюгами, мають оточення у вигляді тригональної призми з додатковим атомом проти бічної грані для Тl1 та у вигляді деформованого куба для Тl2 (Рис.34). Такі ж ізольовані спарені тетраедри можна виділити і в структурі ізоструктурних  $Tl_2GeTe_3$ ,  $Tl_2SnTe_3$  та  $Tl_2SnSe_3$ . Мотив щільної упаковки в них зберігається, проте в структурі чітко проглядаються шари з атомів Те (Рис.36), що може вказувати на збільшення ковалентності у зв'язках аніон – катіон.

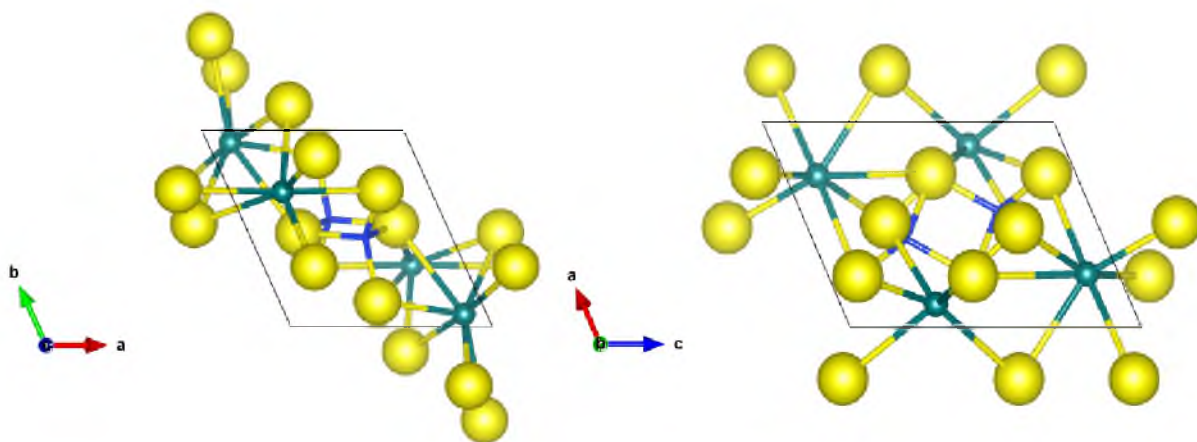


Рис.27. Кристалічна ґратка сполук  $Tl_2Si(Ge)S_3(Se)_3$  (*triclinic, P-1*) вздовж напрямків  $c$  та  $b$

Таблиця 13. Кристалічні дані та координати атомів у структурі сполуки  $\text{Tl}_2\text{SiS}_3$  (triclinic ( $aP12$ ), ПГ  $P-1$  (2),  $a=6.699$ ,  $b=6.645$ ,  $c=8.380 \text{ \AA}$ ,  $\alpha=90.32$ ,  $\beta=112.00^\circ$ ,  $\gamma=112.32$ ,  $V=315.17 \text{ \AA}^3$ ) [184]

Atom	No.	OX	SITE	x	y	z
Tl	1	+1	2i	0.11316(20)	0.93872(25)	0.32729(16)
Tl	2	+1	2i	0.26070(19)	0.68725(25)	0.89089(15)
Si	1	+4	2i	0.4313(11)	0.5455(14)	0.3219(8)
S	1	-2	2i	0.250(1)	0.4781(14)	0.4963(8)
S	2	-2	2i	0.2501(11)	0.3036(12)	0.1011(7)
S	3	-2	2i	0.4870(12)	0.1282(14)	0.7243(9)

Таблиця 14. Кристалічні дані та координати атомів у структурі сполуки  $\text{Tl}_2\text{SiSe}_3$  (triclinic ( $aP12$ ), ПГ  $P-1$  (2),  $a=6.875$ ,  $b=6.866$ ,  $c=8.731 \text{ \AA}$ ,  $\alpha=90.50$ ,  $\beta=111.69^\circ$ ,  $\gamma=113.70$ ,  $V=344.62 \text{ \AA}^3$ ) [184]

Atom	No.	OX	SITE	x	y	z
Tl	1	+1	2i	0.1133(3)	0.9376(3)	0.3306(2)
Tl	2	+1	2i	0.2545(3)	0.6777(3)	0.8956(2)
Si	1	+4	2i	0.4329(15)	0.5488(15)	0.3201(11)
Se	1	-2	2i	0.2383(6)	0.4772(6)	0.4950(4)
Se	2	-2	2i	0.2361(6)	0.2879(6)	0.0932(4)
Se	3	-2	2i	0.4779(6)	0.1166(6)	0.7303(5)

Таблиця 15. Кристалічні дані та координати атомів у структурі сполуки  $\text{Tl}_2\text{GeS}_3$  (triclinic ( $aP12$ ), ПГ  $P-1$  (2),  $a=6.717$ ,  $b=6.749$ ,  $c=8.448 \text{ \AA}$ ,  $\alpha=90.28$ ,  $\beta=111.47^\circ$ ,  $\gamma=113.21$ ,  $V=322.54 \text{ \AA}^3$ ) [195]

Atom	No.	OX	SITE	x	y	z
Tl	1	+1	2i	0.11518(17)	0.93900(18)	0.32739(13)
Tl	2	+1	2i	0.25870(15)	0.68678(18)	0.88789(12)
Ge	1	+4	2i	0.4302(3)	0.5476(4)	0.3146(3)

Продовження таблиці 15.

S	1	-2	2i	0.2393(9)	0.4746(10)	0.4955(7)
S	2	-2	2i	0.2415(9)	0.2935(10)	0.0908(6)
S	3	-2	2i	0.4847(10)	0.1175(10)	0.7319(8)

Таблиця 16. Кристалічні дані та координати атомів у структурі сполуки  $\text{Tl}_2\text{GeS}_3$  (triclinic ( $aP12$ ), ПГ  $P-1$  (2),  $a=6.925$ ,  $b=6.934$ ,  $c=8.771$  Å,  $\alpha=90.55^\circ$ ,  $\beta=111.42^\circ$ ,  $\gamma=114.45^\circ$ ,  $V=350.43$  Å<sup>3</sup>) [195]

Atom	No.	OX	SITE	x	y	z
Tl	1	+1	2i	0.1161(5)	0.9393(4)	0.3322(3)
Tl	2	+1	2i	0.2528(4)	0.6775(4)	0.8940(3)
Ge	1	+4	2i	0.4311(9)	0.5477(9)	0.3131(6)
Se	1	-2	2i	0.2271(9)	0.471(1)	0.4951(7)
Se	2	-2	2i	0.2295(10)	0.2781(9)	0.0828(6)
Se	3	-2	2i	0.4793(11)	0.1048(9)	0.7354(7)

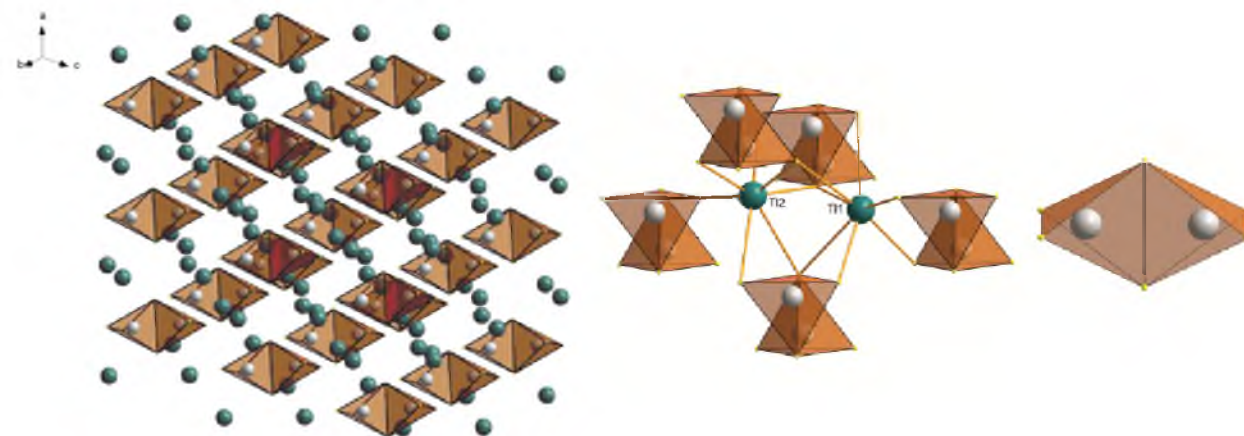


Рис.28. Укладання тетраедрів  $[\text{BX}_4]$  та координаційне оточення атомів Tl та Si(Ge) у структурі сполук  $\text{Tl}_2\text{Si(Ge)}\text{S}_3(\text{Se}_3)$

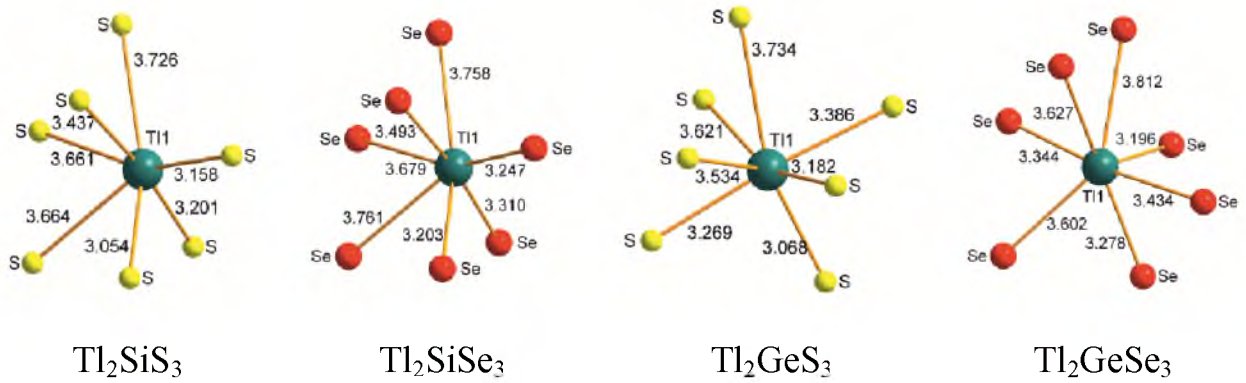


Рис.29. Міжатомні віддалі Tl1–S(Se) у структурі сполук  $Tl_2Si(Ge)S_3(Se_3)$

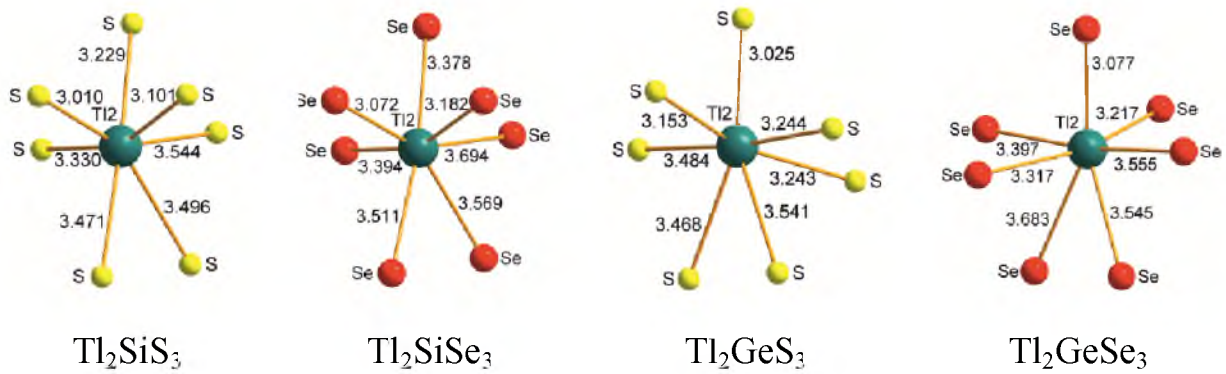


Рис.30. Міжатомні віддалі Tl2–S(Se) у структурі сполук  $Tl_2Si(Ge)S_3(Se_3)$

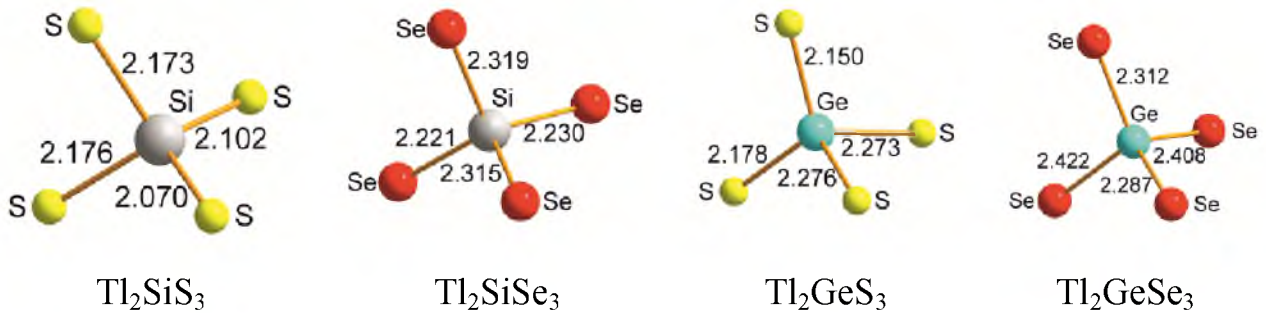


Рис.31. Міжатомні віддалі Si(Ge)–S(Se) у структурі сполук  $Tl_2Si(Ge)S_3(Se_3)$

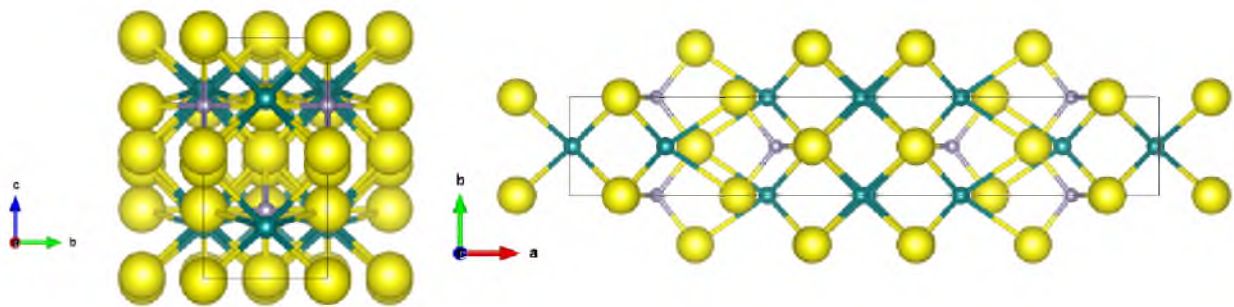


Рис.32. Кристалічна ґратка сполуки  $Tl_2SnS_3$  (*monoclinic, C12/m1*) вздовж напрямків *a* та *c*

Таблиця 17. Кристалічні дані та координати атомів у структурі сполуки  $Tl_2SnS_3$  (monoclinic ( $mS24$ ),  $PI C12/m1 (12)$ ,  $a=23.052$ ,  $b=3.8365$ ,  $c=7.386 \text{ \AA}$ ,  $\beta=94.04$ ,  $V=651.59 \text{ \AA}^3$ ) [213]

Atom	No.	OX	SITE	x	y	z
S	1	-2	4i	0.0870	0	0.0116
S	2	-2	4i	0.0894	0	0.528
S	3	-2	4i	0.7141	0	0.288
Sn	1	+4	4i	0.1491	0	0.2812
Tl	1	+1	4i	0.3364	0	0.2125
Tl	2	+1	4i	0.5059	0	0.2525

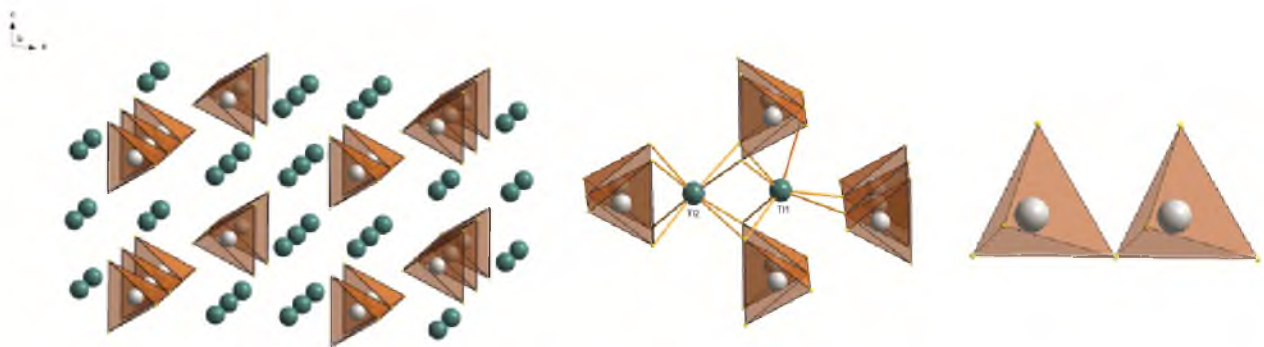


Рис.33. Укладання тетраедрів  $[SnS_4]$  та координаційне оточення атомів Tl та Sn у структурі сполуки  $Tl_2SnS_3$

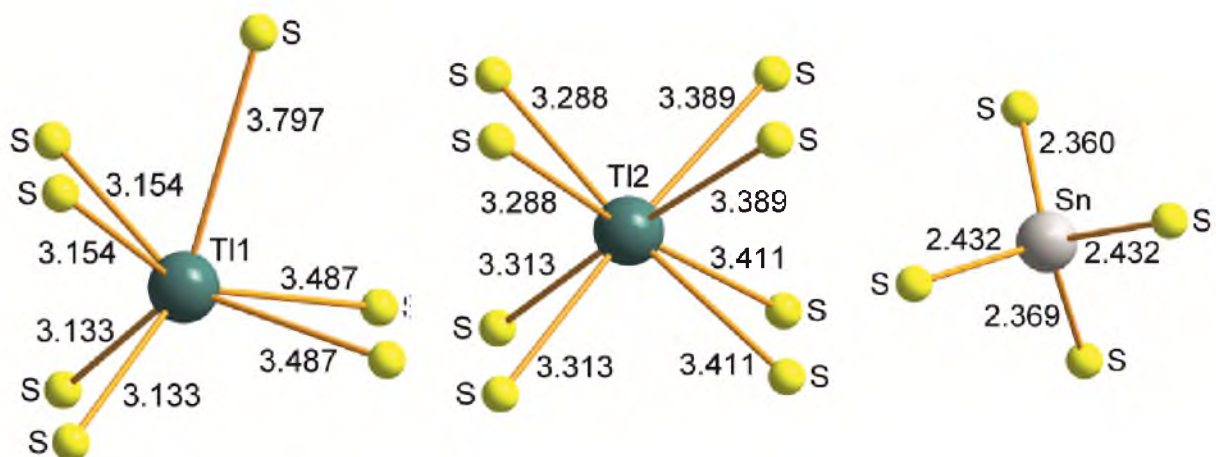


Рис.34. Міжатомні віддалі Tl-S та Sn-S у структурі сполуки  $Tl_2SnS_3$

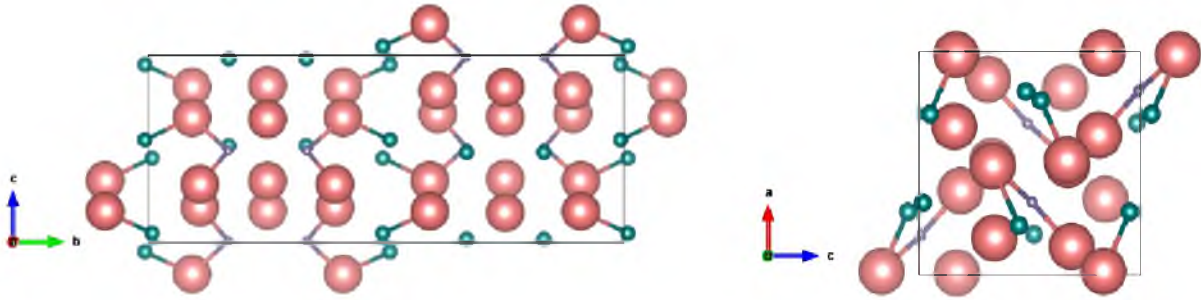


Рис.35. Кристалічна ґратка сполук  $Tl_2Ge(Sn)Te_3$  (*orthorhombic*,  $Pnma$ ) вздовж напрямків  $a$  та  $b$

Таблиця 18. Кристалічні дані та координати атомів у структурі сполуки  $Tl_2GeTe_3$  (*orthorhombic* ( $oP48$ ), ПГ  $Pnma$  (62),  $a=8.303$ ,  $b=21.514$ ,  $c=8.453$  Å,  $V=1509.97$  Å<sup>3</sup>) [206]

Atom	No.	OX	SITE	x	y	z
Tl	1	+1	8d	0.1793(1)	0.16876(6)	0.5181(1)
Tl	2	+1	8d	0.2194(2)	0.00756(6)	0.4508(2)
Ge	1	+4	8d	0.1762(3)	0.1675(1)	0.0094(3)
Te	1	-2	4c	0.0065(3)	0.25	0.1705(3)
Te	2	-2	4c	0.3369(3)	0.25	0.8402(3)
Te	3	-2	8d	0.5136(2)	0.09135(8)	0.6678(2)
Te	4	-2	8d	0.3752(2)	0.10792(8)	0.1883(2)

Таблиця 19. Кристалічні дані та координати атомів у структурі сполуки  $Tl_2SnTe_3$  (*orthorhombic* ( $oP48$ ), ПГ  $Pnma$  (62),  $a=8.410$ ,  $b=22.251$ ,  $c=8.499$  Å,  $V=1590.43$  Å<sup>3</sup>) [234]

Atom	No.	OX	SITE	x	y	z
Tl	1	+1	8d	0.2705(1)	0.01058(4)	0.9651(1)
Tl	2	+1	8d	0.29906(9)	0.16886(3)	0.0099(1)
Sn	1	+4	8d	0.1975(1)	0.66394(5)	0.0037(2)
Te	1	-2	4c	0.3695(2)	0.75	0.8281(2)

Продовження таблиці 19.

Te	2	-2	4c	0.9762(2)	0.25	0.8259(2)
Te	3	-2	8d	0.0968(1)	0.10150(5)	0.6934(2)
Te	4	-2	8d	0.0179(1)	0.58922(5)	0.8154(2)

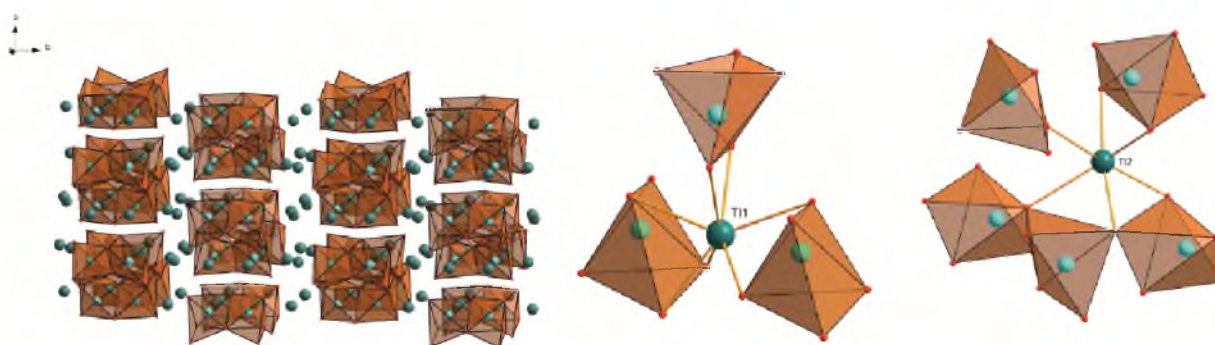


Рис.36. Укладання тетраедрів [BTe<sub>4</sub>] та координаційне оточення атомів Tl та Sn(Ge) у структурі сполук Tl<sub>2</sub>Ge(Sn)Te<sub>3</sub>

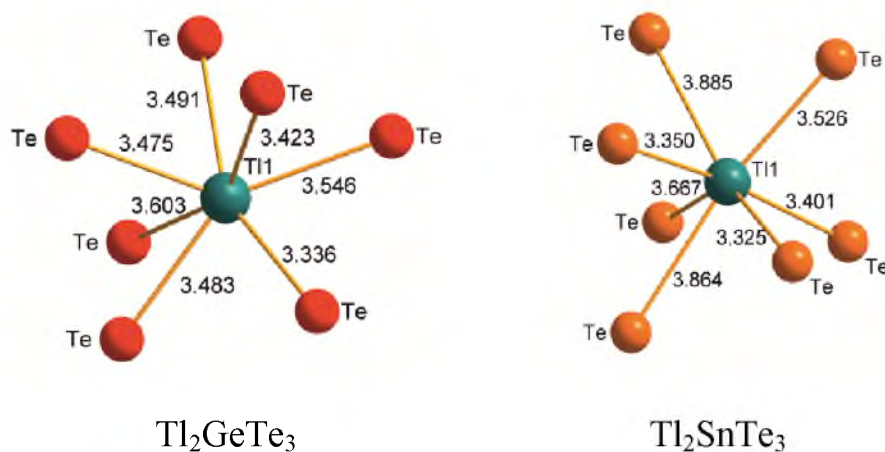


Рис.37. Міжатомні віддалі Tl1–Te у структурі сполук Tl<sub>2</sub>Ge(Sn)Te<sub>3</sub>

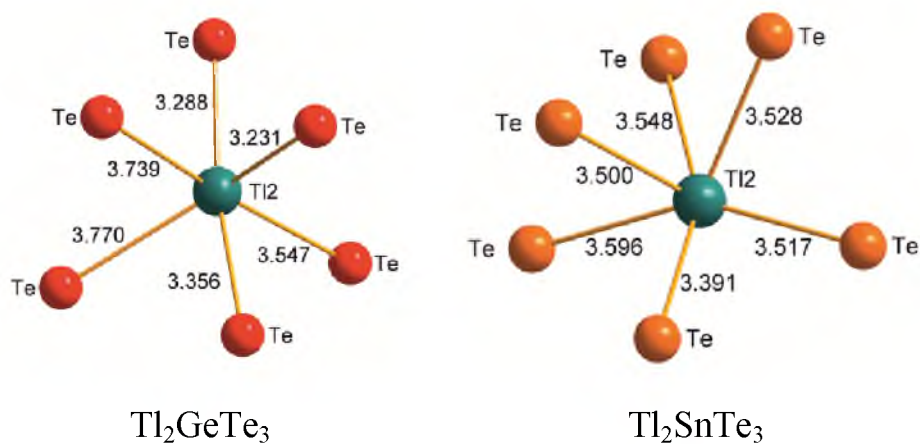


Рис.38. Міжатомні віддалі Tl2–Te у структурі сполук Tl<sub>2</sub>Ge(Sn)Te<sub>3</sub>



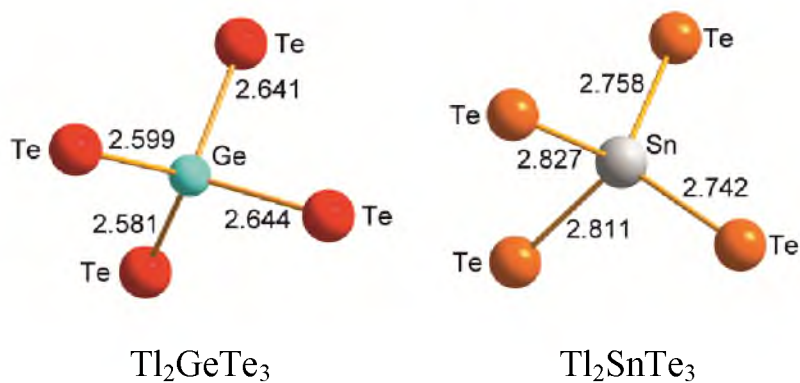


Рис.39. Міжатомні віддалі Ge(Sn)–Te у структурі сполук  $\text{Tl}_2\text{Ge}(\text{Sn})\text{Te}_3$

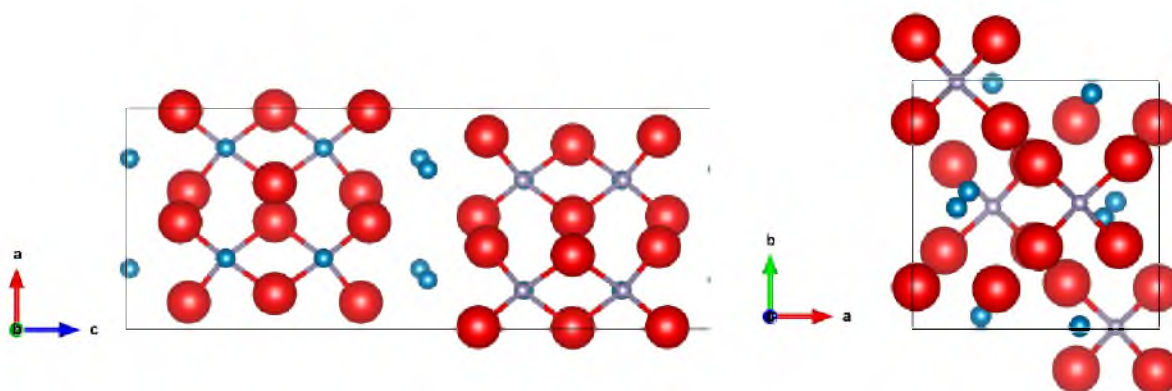


Рис.40. Кристалічна ґратка сполуки  $\text{Tl}_2\text{SnSe}_3$  (*orthorhombic*, *Pnam*) вздовж напрямків *b* та *c*

Таблиця 20. Кристалічні дані та координати атомів у структурі сполуки  $\text{Tl}_2\text{SnSe}_3$  (*orthorhombic* (*oP48*), ПГ *Pnam* (62),  $a=8.051$ ,  $b=8.169$ ,  $c=21.24$  Å,  $V=1396.93$  Å<sup>3</sup>) [230]

Atom	No.	OX	SITE	x	y	z
Tl	1	+1	8d	0.2749(1)	0.0538(1)	0.00657(4)
Tl	2	+1	8d	0.3229(1)	-0.0122(1)	0.16815(4)
Sn	1	+4	8d	0.1764(2)	-0.0081(1)	0.66577(5)
Se	1	-2	4c	0.3373(3)	0.1621(3)	0.75
Se	2	-2	4c	-0.0096(3)	0.1661(3)	0.25
Se	3	-2	8d	0.1252(2)	0.3149(2)	0.10579(8)
Se	4	-2	8d	0.0122(2)	0.1698(2)	0.59162(8)

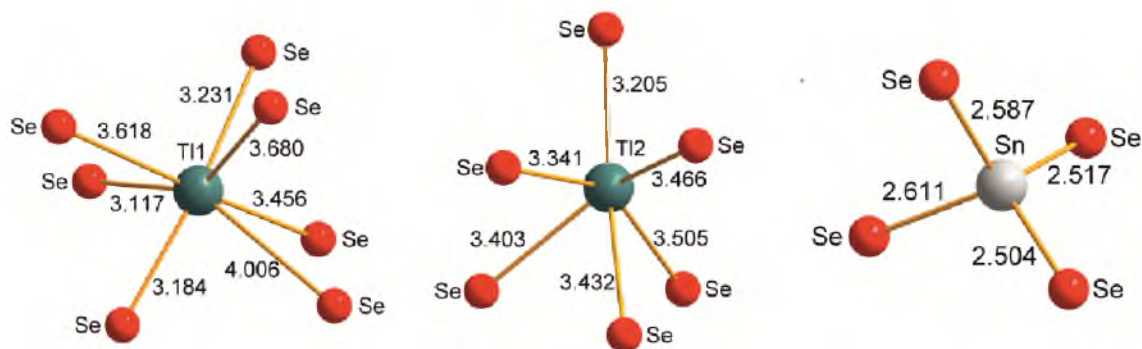


Рис.41. Міжатомні віддалі Tl–Se та Sn–Se у структурі сполуки  $Tl_2SnSe_3$

### 4.3. Сполуки типу $Tl_2B_2X_5$

Тетрарні сполуки типу  $Tl_2B_2X_5$  кристалізуються в моноклінній сингонії. Кристалічну структуру сполук  $Tl_2Ge_2S_5(Se)_5$  (*mS72*) можна представити у вигляді кластерів, які утворюються тетраедрами аніонних груп  $[BX_4]$  з'єднаними між собою вершинами (Рис.42). Міжатомні віддалі в межах кластерів вказують на їх щільну укладку. Атоми Tl розташовані в порожнинах та мають оточення у вигляді тригональних призм з трьома додатковими атомами проти бічних граней (Рис.43). Кристалічну структуру сполуки  $Tl_2Sn_2S_5$  (*mS36*) можна представити як нескінченний каркас із шарів аніонних груп  $Sn_2S_8$  (утворений зі з'єднаних ребрами пар  $[SnS_5]$ ), які зв'язані між собою вершинами (Рис.46). Атоми Tl катіонної групи координують навколо себе п'ять аніонних груп (Рис.47).

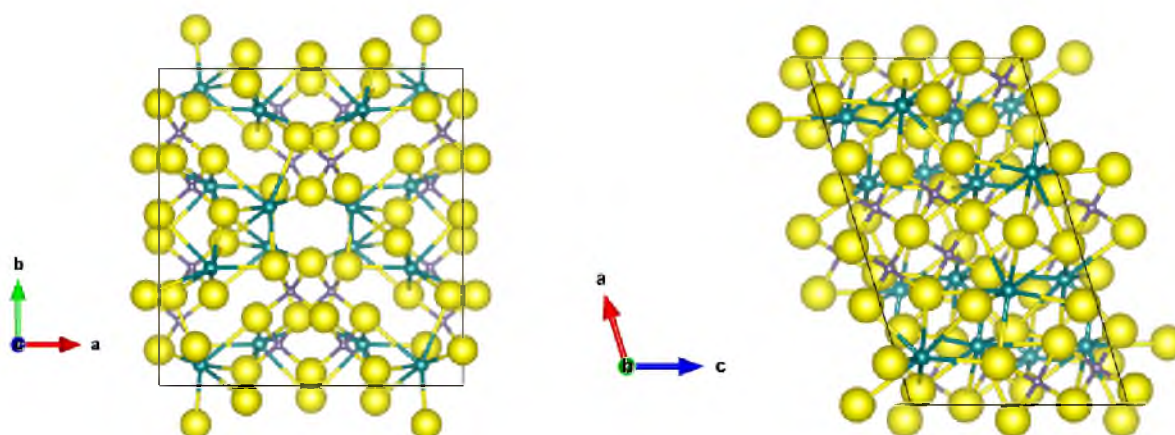


Рис.42. Кристалічна гратка сполук  $Tl_2Ge_2S_5(Se)_5$  (*monoclinic, C12/c1*) вздовж напрямків *c* та *b*

Таблиця 21. Кристалічні дані та координати атомів у структурі сполуки  $\text{Tl}_2\text{Ge}_2\text{S}_5$  (monoclinic (mS72), ПГ  $C12/c1$  (15),  $a=14.967$ ,  $b=14.980$ ,  $c=8.812 \text{ \AA}$ ,  $\beta=106.98^\circ$ ,  $V=1889.57 \text{ \AA}^3$ ) [194]

Atom	No.	OX	SITE	x	y	z
Tl	1	+1	8f	0.17014(7)	0.37011(7)	0.88981(12)
Tl	2	+1	8f	0.13696(7)	0.06418(7)	0.61426(12)
Ge	1	+4	8f	0.1072(2)	0.3729(1)	0.4088(3)
Ge	2	+4	8f	0.4328(2)	0.2965(1)	0.8869(3)
S	1	-2	8f	0.1788(4)	0.2865(4)	0.2708(7)
S	2	-2	8f	0.4573(4)	0.2149(4)	0.4473(7)
S	3	-2	8f	0.2130(4)	0.4532(4)	0.5674(7)
S	4	-2	8f	0.1203(4)	0.1225(4)	0.9600(8)
S	5	-2	4e	0	0.1119(5)	0.25
S	6	-2	4e	0	0.4609(5)	0.25

Таблиця 22. Кристалічні дані та координати атомів у структурі сполуки  $\text{Tl}_2\text{Ge}_2\text{Se}_5$  (monoclinic (mS72),  $C12/c1$  (15),  $a=15.602$ ,  $b=15.549$ ,  $c=9.052 \text{ \AA}$ ,  $\beta=107.10^\circ$ ,  $V=2098.9 \text{ \AA}^3$ ) [201]

Atom	No.	OX	SITE	x	y	z
Tl	1	+1	8f	0.17265(12)	0.36946(12)	0.90166(20)
Tl	2	+1	8f	0.13860(13)	0.06115(13)	0.60060(21)
Ge	1	+4	8f	0.1078(3)	0.3749(3)	0.4118(5)
Ge	2	+4	8f	0.4319(3)	0.2974(3)	0.8896(5)
Se	1	-2	8f	0.1841(3)	0.2863(3)	0.2728(5)
Se	2	-2	8f	0.4553(3)	0.2156(3)	0.4350(5)
Se	3	-2	8f	0.2169(3)	0.4559(3)	0.5798(5)
Se	4	-2	8f	0.1206(3)	0.1211(3)	0.9468(5)
Se	5	-2	4e	0	0.1057(4)	0.25
Se	6	-2	4e	0	0.4673(4)	0.25

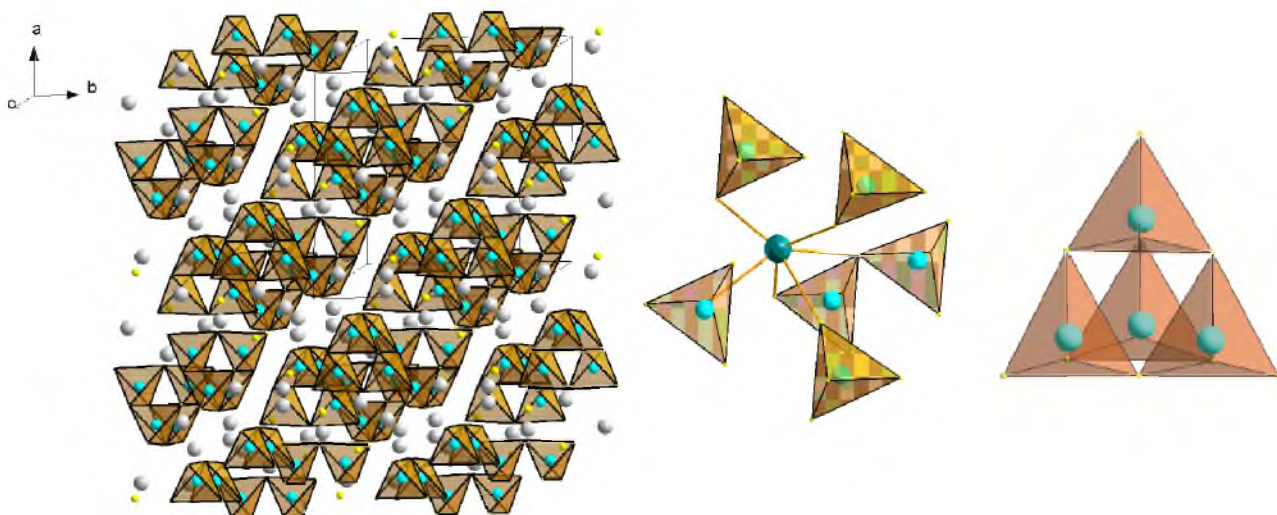


Рис.43. Укладання тетраедрів  $[GeX_4]$  та координаційне оточення атомів Tl та Ge у структурі сполук  $Tl_2Ge_2S_5(Se_5)$

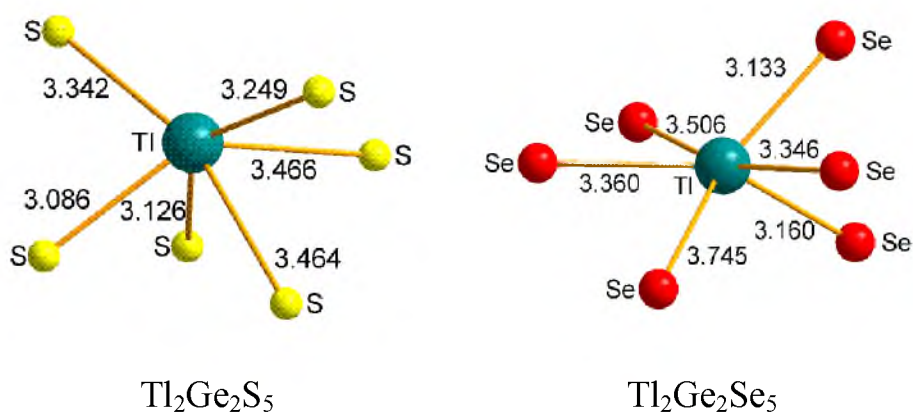


Рис.44. Міжатомні віддалі Tl–S(Se) у структурі сполук  $Tl_2Ge_2S_5(Se_5)$

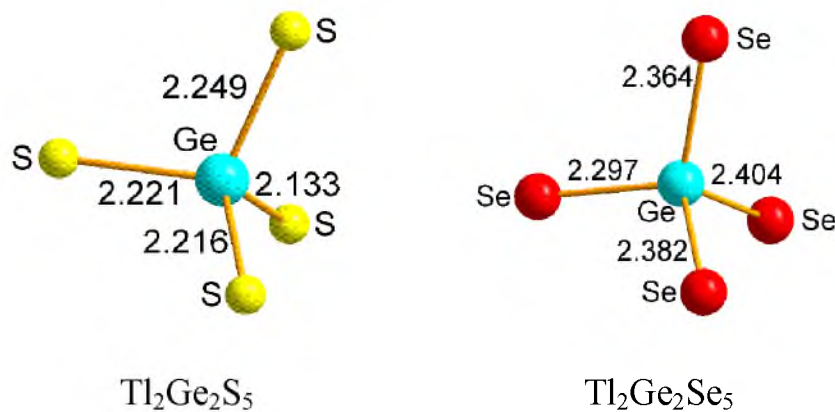


Рис.45. Міжатомні віддалі Ge–S(Se) у структурі сполук  $Tl_2Ge_2S_5(Se_5)$

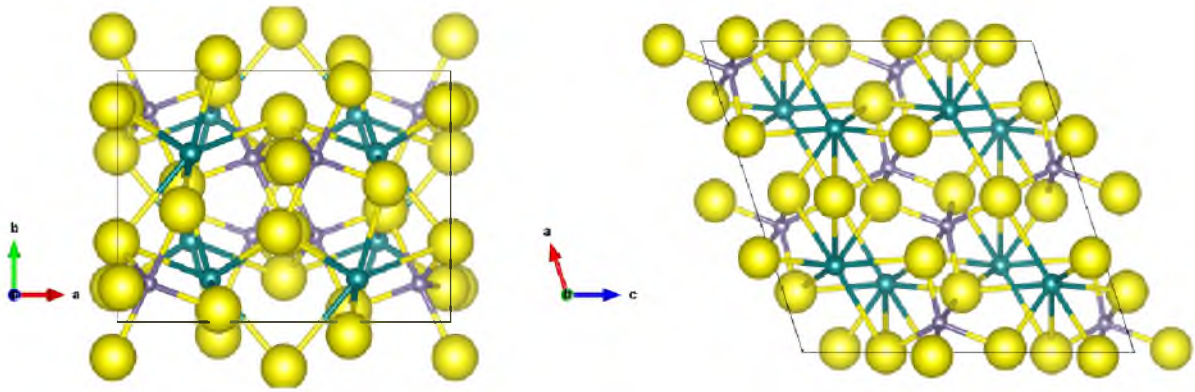


Рис.46. Кристалічна ґратка сполуки  $Tl_2Sn_2S_5$  (*monoclinic*,  $C12/c1$ ) вздовж напрямків  $c$  та  $b$

Таблиця 23. Кристалічні дані та координати атомів у структурі сполуки  $Tl_2Sn_2S_5$  (*monoclinic* ( $mS36$ ), ПГ  $C12/c1$  (15),  $a=11.115$ ,  $b=7.723$ ,  $c=11.492$  Å,  $\beta=108.60^\circ$ ,  $V=934.96$  Å<sup>3</sup>) [214]

Atom	No.	OX	SITE	x	y	z
Tl	1	+1	8f	0.22055(6)	0.3265(1)	0.31760(6)
Sn	1	+4	8f	0.40613(8)	0.34540(14)	0.05926(8)
S	1	-2	8f	0.3043(3)	0.0517(5)	0.9616(4)
S	2	-2	8f	0.0124(4)	0.1391(5)	0.1147(3)
S	3	-2	4e	0	0.3199(8)	0.75

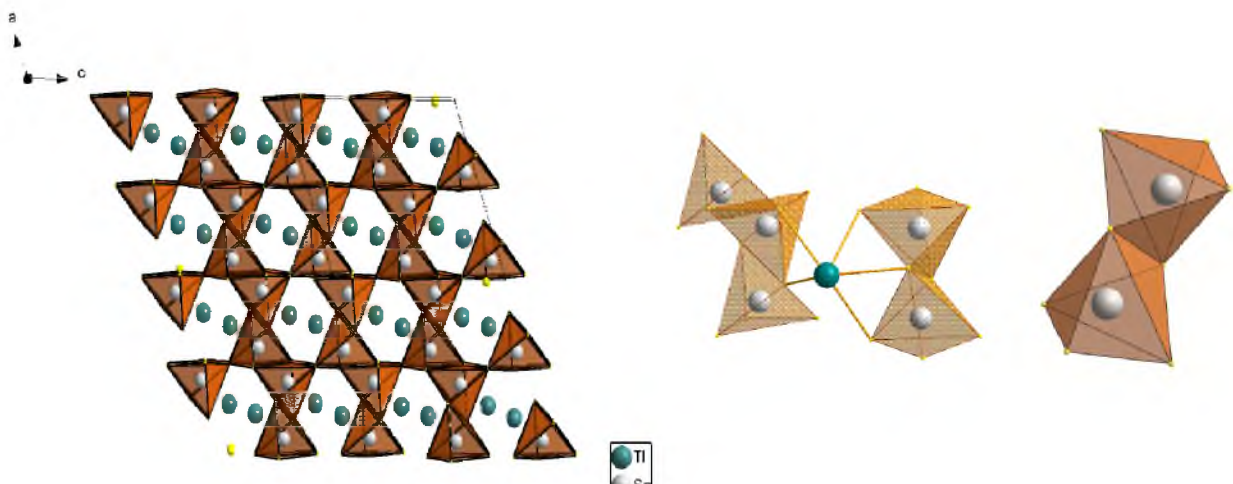


Рис.47. Укладання спарених поліедрів  $[Sn_2S_8]$  та координаційне оточення атомів Tl та Sn у структурі сполуки  $Tl_2Sn_2S_5$

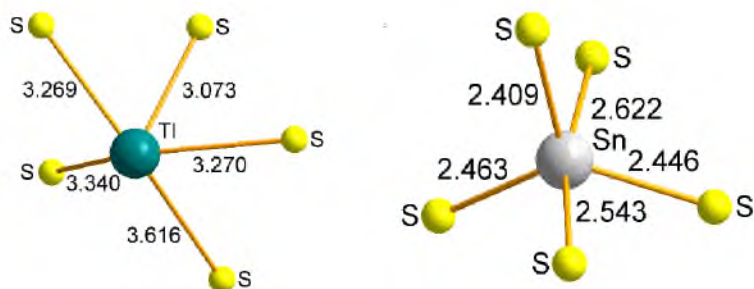


Рис.48. Міжатомні віддалі Tl–S та Sn–S у структурі сполуки  $Tl_2Sn_2S_5$

#### 4.4. Сполуки типу $Tl_4BX_3$

Сполуки типу  $Tl_4BX_3$  (B – Sn, Pb; X – S, Se, Te) кристалізуються у тетрагональній сингонії. Кристалічну структуру тернарних сполук можна представити як укладання октаедрів з атомів халькогену X навколо атомів B-компонента (центрального аніоноутворюючого атому). Атоми Талію знаходяться в порожнинах між октаедрами  $[BX_6]$  аніонних груп і центрують базисну грань. Координаційне оточення атомів Талію – тетрагональна піраміда.

Структурним мотивом тернарних фаз є деформовані октаедри  $[BX_6]$ . Відмінності полягають у тому, що структура телурвмісних фаз  $Tl_4SnTe_3$  та  $Tl_4PbTe_3$  ( $I4/mcm$ ) формується симетрично деформованими октаедрами  $[BX_6]$  (Рис.53,54), а сульфур- та селенвмісних фаз  $Tl_4SnS_3$ ,  $Tl_4SnSe_3$ ,  $Tl_4PbSe_3$  ( $P4/ncc$ ) – асиметрично деформованими октаедрами  $[BX_6]$ , центральний атом B у яких зміщений від центру (Рис.49,50). Крім того, для просторової групи  $I4/mcm$  октаедри з'єднані між собою вершинами (вздовж кристалографічної осі  $c$ ) та протилежними вершинами по осі симетрії у площині  $a-b$  (Рис.54). Для просторової групи  $P4/ncc$  октаедри з'єднані між собою вершинами (вздовж кристалографічної осі  $c$ ), сусідні шари із аніонних груп  $[BX_6]$  з'єднуються протилежними вершинами октаедрів, які дещо повернуті один відносно одного на певний кут у площині  $a-b$  (Рис.50).

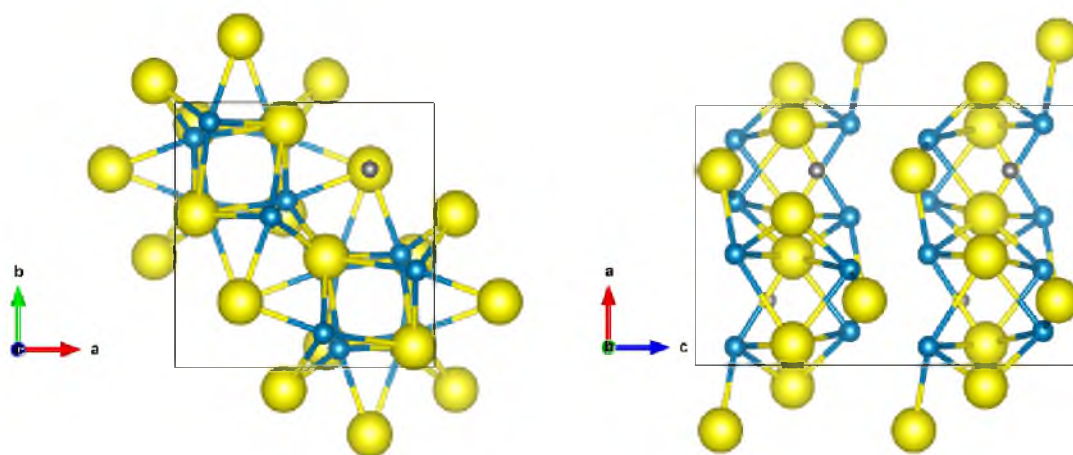


Рис.49. Кристалічна гратка сполук  $Tl_4Sn(Pb)S_3(Se_3)$  (*tetragonal*,  $P4/ncc$ ) вздовж напрямків  $c$  та  $b$

Таблиця 24. Кристалічні дані та координати атомів у структурі сполуки  $Tl_4SnS_3$  (*tetragonal* ( $tP32$ ), ПГ  $P4/ncc$  ( $130$ ),  $a=8.305$ ,  $c=12.647 \text{ \AA}$ ,  $V=872.3 \text{ \AA}^3$ ) [216]

Atom	No.	OX	SITE	x	y	z
Tl	1	+1	16g	0.4288(4)	0.8687(3)	0.1017(3)
Sn	1	+2	4c	0.25	0.25	0.1866(5)
S	1	-2	4c	0.25	0.25	0.436(3)
S	2	-2	8f	0.419(5)	-0.419(5)	0.25

Таблиця 25. Кристалічні дані та координати атомів у структурі сполуки  $Tl_4SnSe_3$  (*tetragonal* ( $tP32$ ), ПГ  $P4/ncc$  ( $130$ ),  $a=8.522$ ,  $c=12.722 \text{ \AA}$ ,  $V=923.93 \text{ \AA}^3$ ) [231]

Atom	No.	OX	SITE	x	y	z
Sn	1	+2	4c	0.25	0.25	0.2931(3)
Tl	1	+1	4c	0.25	0.25	0.2931(3)
Tl	2	+1	16g	0.6250(2)	0.0777(2)	0.4026(1)
Sn	2	+2	16g	0.6250(2)	0.0777(2)	0.4026(1)
Se	1	-2	4c	0.25	0.25	0.5372(7)
Se	2	-2	8f	0.4129(5)	0.5871(5)	0.75

Таблиця 26. Кристалічні дані та координати атомів у структурі сполуки  $Tl_4PbSe_3$  (tetragonal ( $tP32$ ),  $PIG P4/ncc (130)$ ,  $a=8.535$ ,  $c=12.687 \text{ \AA}$ ,  $V=924.1 \text{ \AA}^3$ ) [264]

Atom	No.	OX	SITE	x	y	z
Tl1	1	+1	16g	0.1264(9)	0.5785(9)	0.0957 (5)
Pb2	1	+2	4c	1/4	1/4	0.2846(11)
Se3	1	-2	4c	1/4	1/4	0.0223(3)
Se4	2	-2	8f	0.4149(2)	0.5851(2)	1/4

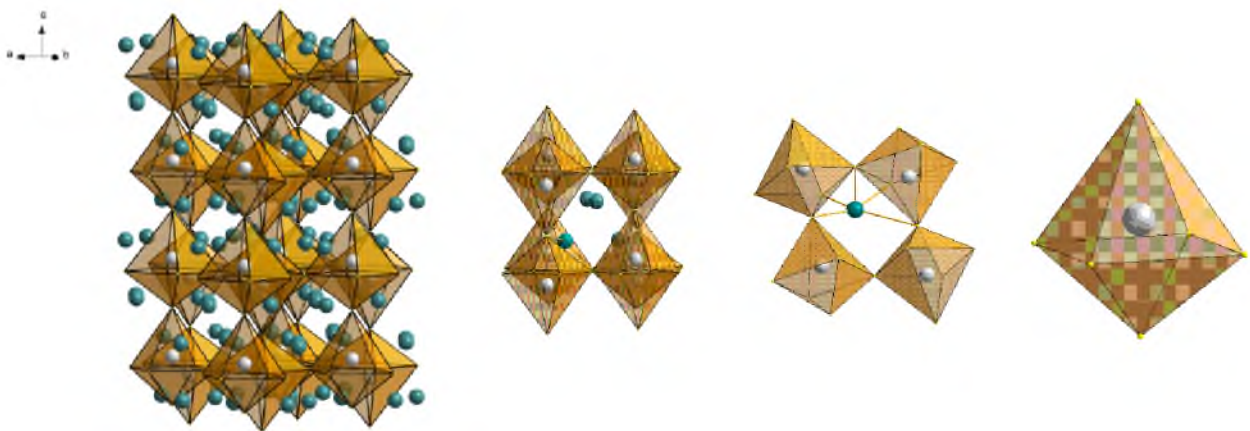


Рис.50. Укладання октаедрів  $[BX_6]$  та координаційне оточення атомів Tl та Sn(Pb) у структурі сполук  $Tl_4Sn(Pb)S_3(Se_3)$

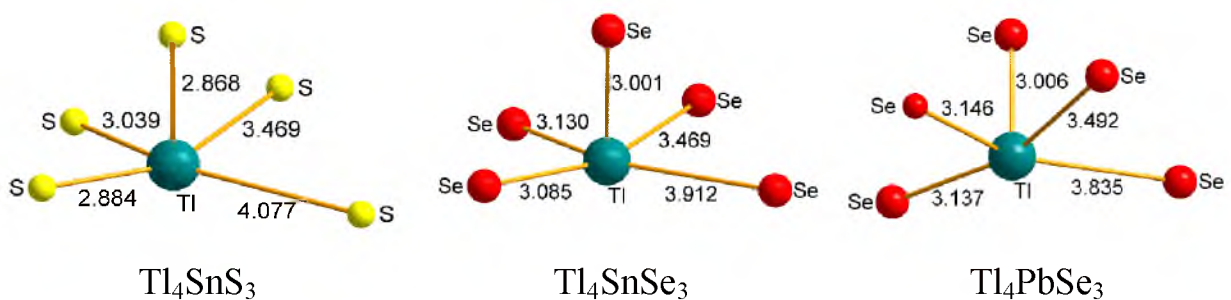


Рис.51. Міжатомні віддалі Tl-S(Se) у структурі сполук  $Tl_4Sn(Pb)S_3(Se_3)$



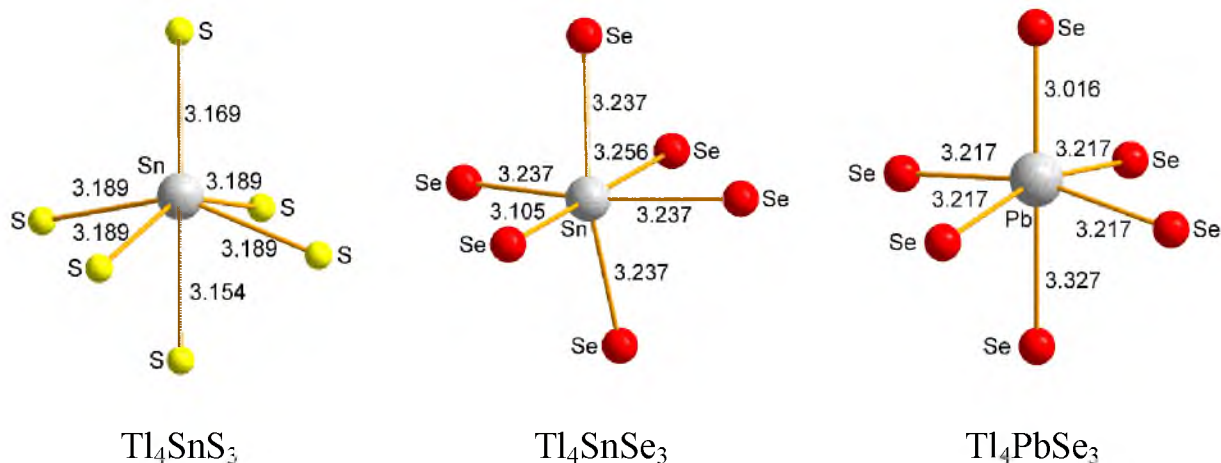


Рис.52. Міжатомні віддалі Sn(Pb)–S(Se) у структурі сполук  $Tl_4Sn(Pb)S_3(Se_3)$

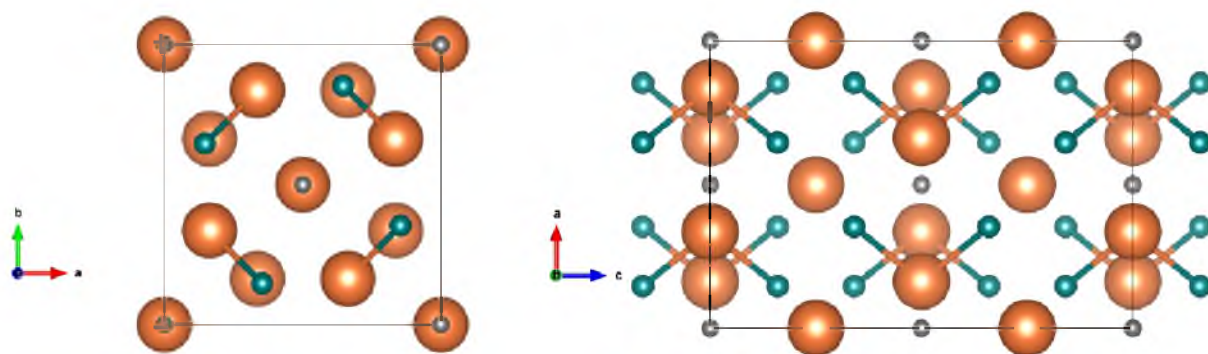


Рис.53. Кристалічна ґратка сполук  $Tl_4Sn(Pb)Te_3$  (*tetragonal*,  $I4/mcm$ ) вздовж напрямків  $c$  та  $b$

Таблиця 27. Кристалічні дані та координати атомів у структурі сполуки  $Tl_4SnTe_3$  (*tetragonal* ( $tI32$ ), ПГ  $I4/mcm$  ( $140$ ),  $a=8.819$ ,  $c=13.013 \text{ \AA}$ ,  $V=1012.08 \text{ \AA}^3$ ) [233]

Atom	No.	OX	SITE	x	y	z
Sn	1	+2	4c	0	0	0
Tl	1	+1	16l	0.1464(2)	0.6464(2)	0.1594(1)
Te	1	-2	4a	0	0	0.25
Te	2	-2	8h	0.3363(3)	0.8363(3)	0

Таблиця 28. Кристалічні дані та координати атомів у структурі сполуки  $\text{Tl}_4\text{PbTe}_3$  (tetragonal ( $tI32$ ),  $PI\Gamma I4/mcm (140)$ ,  $a=8.841$ ,  $c=13.056 \text{ \AA}$ ,  $V=1020.5 \text{ \AA}^3$ ) [233]

Atom	No.	OX	SITE	x	y	z
Pb	1	+2	4c	0	0	0
Tl	1	+1	16l	0.1461(2)	0.6461(2)	0.1594(1)
Te	1	-2	4a	0	0	0.25
Te	2	-2	8h	0.3377(5)	0.8377(5)	0

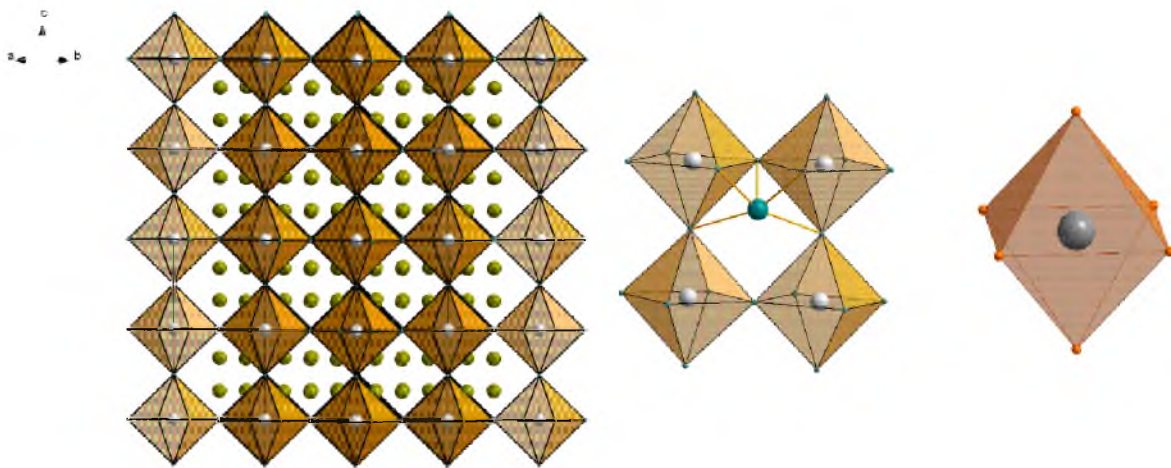


Рис.54. Укладання октаедрів  $[\text{BTe}_6]$  та координаційне оточення атомів Tl та Sn у структурі сполук  $\text{Tl}_4\text{Sn}(\text{Pb})\text{Te}_3$

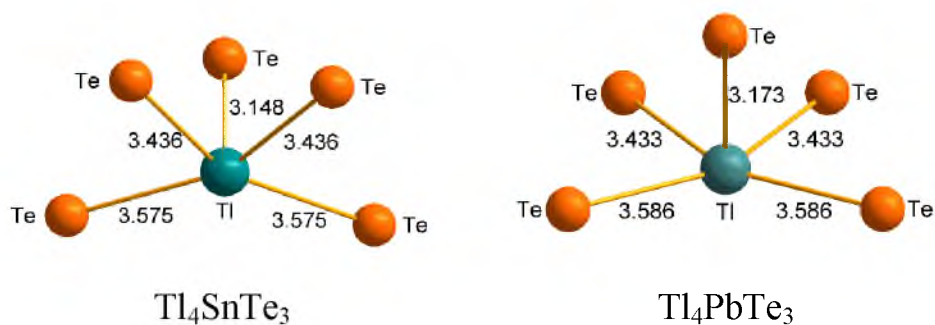


Рис.55. Міжатомні віддалі Tl–Te у структурі сполук  $\text{Tl}_4\text{Sn}(\text{Pb})\text{Te}_3$

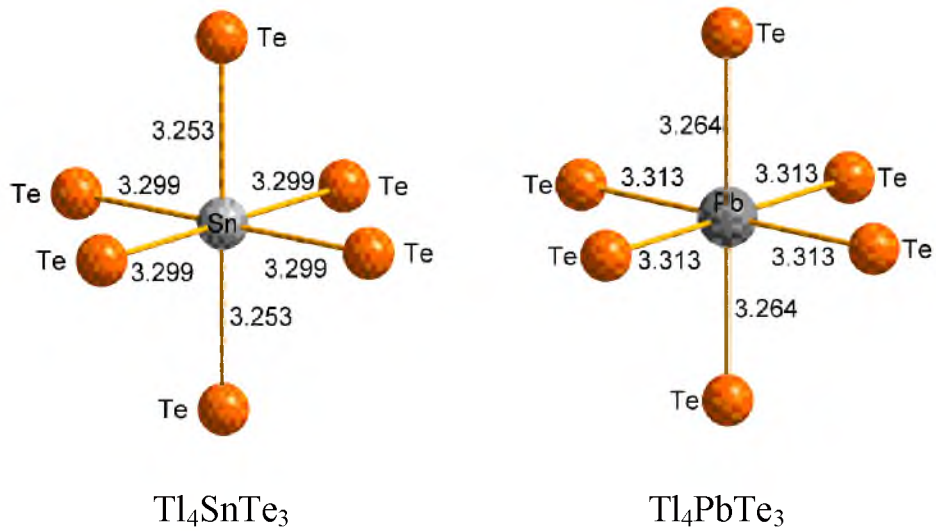


Рис.56. Міжатомні віддалі Sn(Pb)–Te у структурі сполук  $\text{Tl}_4\text{Sn(Pb)Te}_3$



Рис.57. Деформація октаедрів аніонної групи  $[\text{BX}_6]$  у структурі сполук типу  $\text{Tl}_4\text{BX}_3$  при переходів від просторової групи  $I4/mcm$  до  $P4/ncc$

## *Литература*

1. Yacobi B.G. Semiconductor Materials. An Introduction to Basic Principles. Kluwer Academic Publishers. 2004. 238 p.
2. Imamaliyeva S.Z., Babanly D.M., Tagiev D.B., Babanly M.B. Physicochemical aspects of development of multicomponent chalcogenide phases having the  $Tl_5Te_3$  structure: A review. Russ. J. Inorg. Chem. 2018. 63 (13). P. 1704–1730.
3. Lalena J.N., Cleary D.A. Principles of Inorganic Materials Design (2 ed.). Wiley. 2010. 613 p.
4. Горюнова Н.А. Новые полупроводниковые материалы электронной техники. В кн.: Новые полупроводниковые приборы. М.: Знание. 1971. С. 3-12.
5. Аносов В.Я., Озерова М.И., Фиалков Ю.Я. Основы физико-химического анализа. М.: Наука. 1976. 503 с.
6. Ropp R.C. Solid State Chemistry. Elsevier. 2003. 453 p.
7. Uher C. Materials Aspect of Thermoelectricity. CRC Press. 2016. 610 p.
8. Bergman L., McHale J.L. Handbook of Luminescent Semiconductor Materials. CRC Press. 2011. 468 p.
9. Oda O. Compound semiconductor bulk materials and characterizations. World Scientific. 2007. 538 p.
10. Adachi S. Properties of Semiconductor Alloys: Group-IV, III–V and II–VI Semiconductors. Wiley. 2009. 400 p.
11. Самсонов Г.В., Дроздова С.В. Сульфиды. М.: Metallurgy, 1972. – 304 с.
12. Лякишев Н.П. Диаграммы состояния двойных металлических систем: Справочник: В 3 т.: Т. 3. Кн. 2. М.: Машиностроение. 2000. 448 с.
13. Виноградова Г.В. Стеклообразование и фазовые равновесия в халькогенидных системах. М.: Наука. 1984. 175 с.

14. Kabre S., Guitlard M., Fhahaut S. Sur le diagramme de phases du system thallium – soufre. C. R. Acad. Sci. Paris. 1974. 16. P. 1043–1046.
15. Vassiliev V.P., Minaev V.S. Tl-S phase diagram, structure and thermodynamic properties. J. Optoelectron. Adv. M. 2008. 10 (6). P. 1299 - 1305.
16. Radtke A.S., Dickson F. W. Carlinite,  $Tl_2S$ , a new mineral from Nevada / Am. Min. 1975. 60. P. 559-565.
17. Стахіра Й., Белюх В., Данилюк Г. Оптичні властивості кристалічного  $Tl_2S$  в ділянці краю власного поглинання Вісник Львів. ун-ту Серія фіз. – 2009. 43. С. 262–270.
18. Badr A.M., Elshaikh H.A., Ashraf I.M. Crystal growth, electrical and photophysical properties of  $Tl_2S$  layered single crystals / Pramana. 2009. 5. P. 871–885.
19. Ман Л.И. Определение структуры  $Tl_2S$  методом дифракции электронов. Кристаллография. 1970. 15 (3). С. 471-476.
20. Giester G., Lengauer C. L., Tillmanns E., Zemann J.  $Tl_2S$ : Re-determination of crystal structure and stereochemical discussion. J. Solid State Chem. 2002. 168. P. 322–330.
21. Chia X., Ambrosi A., Sofer Z., Luxa J., Sedmidubský D., Pumera M. Anti-MoS<sub>2</sub> nanostructures:  $Tl_2S$  and its electrochemical and electronic properties. ACS Nano. 2016. 10 (1). P. 112–123.
22. Shiyang Shen, Yan Liang, Yandong Ma, Baibiao Huang, Wei Wei, Ying Dai  $Tl_2S$ : a metal-shrouded two-dimensional semiconductor. Phys. Chem. Chem. Phys., 2018,20, 14778-14784.
23. Goudarzi Mojgan, Ghanbari Davood, Salavati-Niasari Masoud. Photocatalyst thallium sulfide: synthesis and optical characterization different morphologies of  $Tl_2S$  nanostructures. J. Mater. Sci.: Mater. Electron. 2015. 26 (11). P. 8798–8806.
24. Абрикосов Н.Х., Шелимова Л.Е. Полупроводниковые материалы на основе соединений  $A^{IV}B^{VI}$ . М.: Наука. 1975. 195 с.

25. Morgant G., Legendre B., Meneglier-Lacordaire S., Soulean C. Le diagramme g'egnilibre entre phase du systeme thallium- selenium. Relation avec les domaines d'existence de verres. Ann. Chim. France. 1981. 6 (4). P. 315–326.
26. Туркина Е.Ю., Орлова Г.М. Уточнение диаграммы плавкости системы Тl–Se. Журн. неорг. химии. 1983. 28 (5). С. 1351–1353.
27. Bratter P., Busse H., Scheiba M., Wobig D. Determination of the Tl-Se phase diagram in the range from 73 to 100 atomic percent selenium / Z. Phys Chem. Neue. Fol. 1978. 110. P. 29-50.
28. Romermann F., Feutelais Y., Fries S.G., Blachnik R. Phase diagram experimental investigation and thermodynamic assessment of the thallium-selenium system. Intermetallics. 2000. 8. P.5 3-65.
29. Okamoto H. Se-Tl (Selenium-Thallium). J. Phase Equilib. Diff. 2011. 32 (6) P. 570.
30. Плющев В.Е., Степина С.В., Федоров В.И. Химия и технология редких и рассеяных элементов, ч.1. М.: Высш. школа, 1976. 368 с.
31. Gamal G.A., Salman S.M.M., Kahlid M.M. The effects of crystallographic orientation of Tl<sub>2</sub>Se crystals on Hall mobility. IJSR. 2018. 7 (5). P. 894–897.
32. Чижиков Д.М., Счастливый В.П. Теллур и теллуриды. М.: Наука. 1966. 278 с.
33. Okamoto H. Comment on Te-Tl (Tellurium-Thallium). J. Phase Equilib. 1991. 12(4). P. 507-508.
34. Okamoto H. Comment on Te-Tl (Tellurium-Thallium). J. Phase Equilib. 1994. 15(1). P. 131-132.
35. Okamoto H. Te-Tl (Tellurium-Thallium). J. Phase Equilib. 2000. 21 (5). P. 501.
36. Feutelais Y., Legendre B. Binary phase diagrams of tellurium and post-transitional elements (IB, IIB, IIIB, IVB, VB, VIB). Thermochem. Acta. 1998. 314. P. 35-53.
37. C.-S. Oh, D.N. Lee Assessment of the Te-Tl (Tellurium-Thallium) System. J. Phase Equilib. 1993. 14 (2). P. 197-204.

38. Vasilyev V.P., Minaev V.S., Batyunya L.P.. Thermodynamic properties, phase diagrams and glassformation of thallium chalcogenides. *Chalcogenide Lett.* 2013. 10 (11). P. 485-507.
39. Cerny R., Joubert J.-M., Filinchuk Y., Feutelais Y.  $Tl_2Te$  and its relationship with  $Tl_5Te_3$  *Acta Crystallogr., Sect. C: Cryst. Struct. Commun.*–2002. C58. P. i63–i65.
40. Matsumoto H., Kurosaki K., Muta H., Yamanaka S. Thermoelectric Properties of the Thallium-Tellurium Binary Compounds *Mater. Trans.* 2009. 50 (7). P. 1582-1585.
41. Leclerc B., Bailly M. Structure cristalline du sulfure de thallium:  $Tl_4S_3$  *Acta Cryst.* 1973. B29. P. 2334-2336.
42. Kashida S., Nakamura K. An x-ray study of the polymorphism in thallium monosulfide: the structure of two tetragonal forms. *J. Solid State Chem.* 1994. 110. P. 264-269.
43. Leclerc B., Kabre T.S. Structure cristalline du sulfure de thallium  $Tl_2S_5$  *Acta Cryst.* 1975. B31. P. 1675-1677.
44. Абрикосов Н.Х., Банкина В.Ф., Порецкая Л.В., Скуднова Е.В., Чижевская С.Н. Полупроводниковые халькогениды и сплавы на их основе М.: Наука. 1975. 220 с.
45. Стасова М.М., Вайнштейн Б.К. Электронографическое определение структуры  $Tl_2Se$ . *Кристаллография.* 1950. 3 (2). С. 141–147.
46. Man L.I., Parmon V.S., Imamov R.M., Avilov A.S. The electron diffraction determination on the structure of the tetragonal phase  $Tl_5Se_3$  *Kristallografiya.* 1980. 25. P. 1070-1072.
47. Weis J., Schaefer R., Schoen G. Neue ternäre telluride und selenide der alkalimetalle mit elementen der 3. Hauptgruppe. *Z. Naturforsch. B,* 31 (10), P. 1336-1340.
48. Doert T.; Cardoso Gil R.H.; Boettcher P. The crystal structure of  $Tl_2Te_3$  – a reinvestigation. *Z. Anorg. Allg. Chem.* 1999. 625 (12). P. 2160-2163.

49. Bhan S., Schubert K. Kristallstruktur von  $Tl_5Te_3$  und  $Tl_2Te_3$ . J. Less-Common Met. 1970. 20. P. 229-235.
50. Burghardt K., Schubert K. Kristallstruktur von  $TlTe$ . J. Less-Common Met. 1969. 18. P. 426-429.
51. Marsh R.E. On the space groups of  $Tl_5Te_3$  and  $Tl_2Te_3$ . J. Solid State Chem. 1991. 92. P. 594-595.
52. Блецкан Д.И. Кристаллические и стеклообразные халькогениды Si, Ge, Sn и сплавы на их основе. Ужгород: Закарпаття. 2004. 290 с.
53. Bletskan D.I. Phase equilibrium in binary systems  $A^{IV}B^{VI}$  Part. I. The systems Silicon–Chalcogen. J. Ovonic Res. 2005. 1 (5). P. 47-52.
54. Шелимова Л.Е., Томашик В.Н., Грыцив В.И. Диаграммы состояния в полупроводниковом материаловедении: системы на основе халькогенидов Si, Ge, Sn, Pb. М.: Наука. 1991. 368 с.
55. Popescu M.A. Non-Crystalline Chalcogenides. Solid-State Science and Technology Library, V. 8. Kluwer Academic Publishers. 2002. 378 p.
56. Prewitt C.T, Young H.S. Germanium and silicon disulfides: structure and synthesis. Science. 1965. 149. P. 535-537.
57. Byerley J.J., Teo W.K. Characterization and thermodynamic properties of solid silicon sulfides. J. Inorg. Nucl. Chem. 1973. 35 (7). P. 2195-2205.
58. Chive A., Lefevre V., Systemans A., Ripoll J.-L., Bogey M., Walters A. Generation of silicon monoxide, silicon monosulfide and hydrogen silaisocyanide by flash vacuum thermolysis. Phosphorus Sulfur. 1994, 91. P. 281-284.
59. Evers J., Mayer P., Möckl L., Oehlinger G., Köppe R., Schnöckel H. Two high-pressure phases of  $SiS_2$  as missing links between the extremes of only edge-sharing and only corner-sharing tetrahedra. Inorg. Chem. 2015. 54 (4). P. 1240-1253.
60. Alonso-Lanza T., Ayuela A., Aguilera-Granja F. An array of silicon sulfides: chainlike and monolayer. Phys. Rew. B. 2016. 94 (24). P. 245441:1-7.
61. Wang S.-F., Feng J.-K., Sun C.-C., Liu P., Gao Z., Kong F.-A. Theoretical study of Silicon–Sulfur clusters  $(SiS_2)_n$  ( $n = 1-6$ ) Theor. Chem. Acc. 2001. 106 (3). P. 163–170.



62. Chattopadhyaya S., Chattopadhyay A., Das K.K. Electronic spectrum of silicon monosulfide: configuration interaction study. *J. Phys. Chem. A*. 2002. 106. P. 833-841.
63. Plašienka D., Martoňák R., Tosatti E. Creating new layered structures at high pressures: SiS<sub>2</sub>. *Sci. Rep.* 2016. 6. P. 37694:1-11.
64. Griffiths J.E., Malyj M., Espinosa G.P., Remeika J.P., Crystalline SiSe<sub>2</sub> and Si<sub>x</sub>Se<sub>1-x</sub> glasses: syntheses, glass formation, structure, phase separation, and Raman spectra. *Phys. Rev. B*. 1984. 30(12). P. 6978-6990.
65. Johnson R.W., Susman S., McMillan J., Volin K.J. Preparation and characterization of Si<sub>x</sub>Se<sub>1-x</sub> glasses and determination of the equilibrium phase diagram. *Mater. Res. Bull.* 1986. 21(1). P. 41-47.
66. Johnson R.W., Price D.L., Susman S., Arai M., Morrison T.I., Shenoy G.K. The structure of silicon-selenium glasses. I. Short-range order. *J. Non-Cryst. Sol.* 1986. 83. P. 251-271.
67. Tenhover M., Hazle M.A., Grasselli R.K. Atomic structure of SiS<sub>2</sub> and SiSe<sub>2</sub> glasses. *Phys. Rev. Lett.* 1983. 51 (5) P. 404-406.
68. Tenhover M., Henderson R.S., Lukco D., Hazle M.A., Grasselli R.K. Vibrational studies of crystalline and glassy SiSe<sub>2</sub>. *Solid State Commun.* 1984. 51 (7). P.455-459.
69. Hauschild E.A., Kannewurf C.R. Optical transmission in single crystal silicon diselenide. *J. Phys. Chem. Solids* 1969. 30. P. 353-357.
70. Peters J., Krebs B. Silicon disulfide and silicon diselenide: a reinvestigation. *Acta Cryst. B*. 1982. 38 (4). P. 1270-1272.
71. Pradel A., Michel-Lledos V., Ribes M., Eckert H. Two new polymorphs of SiSe<sub>2</sub>: structural investigation by Raman and <sup>29</sup>Si MAS NMR spectroscopies and relationship with the structure of vitreous SiSe<sub>2</sub>. *Chem. Mater.* 1993. 5. P. 377-380.
72. Bailey I.G. Preparation and properties of silicon telluride. *J. Phys. Chem. Solids*. 1966. V. 27. P. 1593-1598.
73. Lambros A.P., Economou N.A. The Optical properties of silicon ditelluride. *Phys. stat. sol. (b)*. 1973. 57. P. 793-799.

74. Taketoshi K., Andoh F. Structural studies on silicon ditelluride ( $\text{SiTe}_2$ ). Jpn. J. Appl. Phys. 1995. 34. (6A). P. 3192-3197.
75. Mishra R., Mishra P.K., Phapale S., Babu P.D., Sastry P.U., Ravikumar G., Yadav A.K. Evidences of the existence of  $\text{SiTe}_2$  crystalline phase and a proposed new Si-Te phase diagram. J. Solid State Chem. 2016. 237. P. 234–241.
76. Petersen K.E., Birkholz U., Adler D. Properties of crystalline and amorphous silicon telluride. Phys. Rev. B. 1973. 8 (4). P. 1453-1461.
77. Ploog K., Stetter W., Nowitzki A., Schönherr E. Crystal growth and structure determination of silicon telluride  $\text{Si}_2\text{Te}_3$ . Mater. Res. Bull. 1976. 11 (9). P. 1147-1153.
78. Keuleyan S., Wang M., Chung F.R., Commons J., Koski K.J. A Silicon-based two-dimensional chalcogenide: growth of  $\text{Si}_2\text{Te}_3$  nanoribbons and nanoplates. Nano Lett. 2015. 15 (4), P. 2285–2290.
79. Wu K., Sun W., Jiang Y., Chen J., Li L., Cao C., Shi S., Shen X., Cui, J. Structure and photoluminescence study of silicon based two-dimensional  $\text{Si}_2\text{Te}_3$  nanostructures. J. Appl. Phys. 2017. 122 (7). P. 075701: 1-8.
80. Wu K., Chen J., Shen X., Cui J. Resistive switching in  $\text{Si}_2\text{Te}_3$  nanowires. AIP Adv. 2018. 8(12). P. 125008: 1-7.
81. Wang M., Lahti G., Williams D., Koski K.J.. Chemically tunable full spectrum optical properties of 2D silicon telluride nanoplates. ACS Nano. 2018. 12 (6), P. 6163–6169.
82. Novoselova A.V., Zlomanov V.P., Karbanov S.G., Matveyev O.V., Gas'kov A.M. Physico-chemical study of the germanium, tin, lead chalcogenides. Prog. Solid State Ch. 1972. 7. P. 85-115.
83. Bletskan D.I. Phase equilibrium in the systems  $\text{A}^{\text{IV}} - \text{B}^{\text{VI}}$  Part. II. Systems Germanium-Chalcogen. J. Ovonic Res. 2005. 1 (5). P. 53-60.
84. Абрикосов Н.Х., Банкаина В.Ф., Порецкая Л.В., Скуднова Е.В., Шелимова Л.Е. Полупроводниковые соединения их получение и свойства. 1967. М.: Наука. 176 с.

85. Liu C.H., Pashinkin A.S., Novoselova A.V. The Ge – S (Germanium – Sulfur) phase diagram. Dokl. Akad. Nauk SSSR. –1963. 151. P. 1335-1338.
86. Лякишев Н.П. Диаграммы состояния двойных металлических систем: Справочник: В 3 т.: Т. 2. – М.: Машиностроение. 1997. 1024 с.
87. Yang Y., Liu S. - C., Wang X., Li Z., Zhang Y., Zhang G., Xue D. - J., Hu J. - S. Polarization - sensitive ultraviolet photodetection of anisotropic 2D GeS<sub>2</sub> . Adv. Funct. Mater. 2019. P. 1900411: 1-6
88. Gokhale A.B., Abbaschian R. The Ge-Se (Germanium-Selenium) System. Bull. Alloy Phase Diagr. 1990. 11 (3). P. 257-263.
89. Ipser H., Gambino M., Schuster W. The Germanium-Selenium phase diagram. Monatsh. Chem. 1982. 113. P. 389-398.
90. Stølen S., Johnsen H.B., Bøe C.S., Grande T., Karlsen O.B. Stable and metastable phase equilibria in the GeSe<sub>2</sub>-Se system. J. Phase Equilib. 1999. 20 (1). P. 17-28.
91. Fjellvag H., Kongshaug K.O., Stølen S. Crystal structure of Ge<sub>4</sub>Se<sub>9</sub>: a new germanium selenide with Se<sub>2</sub> pairs breaking the edge-sharing GeSe<sub>4</sub> tetrahedra in GeSe<sub>2</sub> J. Chem. Soc., Dalton Trans. 2001. P. 1043–1045.
92. Yang Y., Liu S.-C., Yang W., Li Z., Wang Y., Wang X., Zhang S., Zhang Y., Long M., Zhang G., Xue D.-J., Hu J.-S., Wan L.-J. Air-stable in-plane anisotropic GeSe<sub>2</sub> for highly polarization-sensitive photodetection in short wave region. J. Am. Chem. Soc. 2018. 140 (11). P. 4150-4156.
93. Okamoto H. Ge-Te (Germanium-Tellurium). J. Phase Equilib. 2000. 21 (5). P. 496.
94. Tomer D., Coutu R.A.Jr. Electronically tuned phase transition in germanium telluride (GeTe) cells for memory and RF switch applications. Mod. Environ. Sci. Eng. 2018. 4 (2). P. 115-124.
95. Bissert G., Hesse K.F. Verfeinerung der struktur von germanium(II)-sulfid, GeS. Acta Crystallogr. B. 1978. 34. P. 1322-1323.
96. Dittmar G., Schaefer H. Die kristallstruktur von L.T.-GeS<sub>2</sub>. Acta Cryst. 1976. B32. P. 1188-1192.

97. Dittmar G., Schaefer H. Die Kristallstruktur von H.T.-GeS<sub>2</sub> Acta Cryst. 1975. B31. P. 2060-2064.
98. MacLachlan M.J., Petrov S., Bedard R.L., Manners I., Ozin G.A. Synthesis and crystal structure of delta-(GeS<sub>2</sub>), the first germanium sulfide with an expanded framework structure. Angew. Chem. Int. ed. 1998, 37(15). P. 2076-2079.
99. Okazaki, A. The crystal structure of germanium selenide GeSe. J. Phys. Soc. Jpn. 1958. 13. P. 1151-1155.
100. Wiedemeier H., Siemers P.A. The thermal expansion and high temperature transformation of GeSe. Z. Anorg. Allg. Chem. 1975. 411. P. 90-96.
101. Dittmar G., Schaefer H. Die kristallstruktur von germaniumdiselenid Acta Cryst. 1976. B32. P. 2726-2728.
102. Grzechnik A., Stolen S., Bakken E., Grande T., Mezouar M. Structural transformations in three-dimensional crystalline GeSe<sub>2</sub> at high pressures and high temperatures. J. Solid State Chem. 2000. 150. P. 121-127.
103. Grande T., Ishii M., Akaishi M., Aasland S., Fjellvag H., Stolen S. Structural properties of GeSe<sub>2</sub> at high pressures. J. Solid State Chem. 1999. 145. P. 167-173.
104. Kwak J.E., Yun H. Reinvestigation of Ge<sub>4</sub>Se<sub>9</sub> based on single-crystal data. Acta Crystallograph. C. 2005. C61. P. i81-i82.
105. Goldak J., Barrett C.S., Innes D., Youdelis W. Structure of alpha GeTe. J. Chem. Phys. 1966. 44 (9). P. 3233-3235.
106. Chattopadhyay T.K., Boucherle J.X., von Schnering H.G. Neutron diffraction study on the structural phase transition in GeTe. J. Phys. C: Solid State Phys. 1987. 20 (10). P. 1431-1440.
107. Karbanov S.G., Zlomanov V.P., Novoselova A.V. Polymorphism of germanium telluride. Inorg. Chem. 1976. 15(7). P. 1729-1730.
108. Шелимова Л.Е., Абрикосов Н.Х., Жданов В.В. Система Ge-Te в области соединения GeTe. Журн. неорг. хим. 1965. 10 (5). С. 1200-1205.
109. Sharma R.C., Chang Y.A. The S-Sn (Sulfur-Tin) system. Bull. Alloy Phase Diagram. 1986. 7 (3). P. 269-273.

110. Bletskan D.I. Phase equilibrium in binary systems  $A^{IV}B^{VI}$  Part. III. Systems Sn-Chalcogenides. *J. Ovonic Res.* 2005. 1 (5). P. 61-69.
111. Burton L.A., Colombara D., Abellon R.D., Grozema F.C., Peter L.M., Savenije T.J., Denler G., Walsh A. Synthesis, characterization, and electronic structure of single-crystal SnS,  $Sn_2S_3$ , and  $SnS_2$ . *Chem. Mater.* 2013. 25. P. 4908-4916.
112. Koteeswara Reddy N., Devika M., Gopal E.S.R. Review on tin (II) sulfide (SnS) material: synthesis, properties, and applications. *Crit. Rev. Solid State.* 2015. 40 (6). P. 359-398.
113. Wiedemeier H., von Schnering H.G. Refinement of the structures of GeS, GeSe, SnS and SnSe *Z. Kristallogr.* 1978. 148. P. 295-303.
114. Chattopadhyay T., Pannetier J., von Schnering H.G. Neutron diffraction study of the structural phase transition in SnS and SnSe. *J. Phys. Chem. Solids.* 1986. 47 (9). P. 879-885.
115. Rabkin A., Samuha S., Abutbul R.E., Ezersky V., Meshi L., Golan Y. New nanocrystalline materials: a previously unknown simple cubic phase in the SnS binary system. *Nano Lett.* 2015. 15 (3). P. 2174-2179.
116. Ehm L., Knorr K., Dera P., Krimmel A., Bouvier P., Mezouar M. Pressure-induced structural phase transition in the IV–VI semiconductor SnS. *J. Phys.: Condens. Matter.* 2004. 16 (21). P. 3545–3554.
117. Kim J., Kim J., Yoon S., Kang J.-Y., Jeon C.-W., Jo W. Single phase formation of SnS competing with  $SnS_2$  and  $Sn_2S_3$  for photovoltaic applications: optoelectronic characteristics of thin-film surfaces and interfaces. *J. Phys. Chem. C.* 2018. 122. P. 63523-3532.
118. Al-Alamy F.A.S., Balchin A.A., White M. The expansivities and the thermal degradation of some layer compounds. *J. Mater. Sci.* 1977. 12 (10). P. 2037-2042.
119. Conroy Z., Park K. Electrical properties of the group IV disulfides  $TiS_2$ ,  $ZrS_2$ ,  $HfS_2$  and  $SnS_2$ . *Inorgan. Chem.* 1968. 7 (3). P. 459-463.

120. Palosz B., Salje E. Lattice parameters and spontaneous strain in  $AX_2$  polytypes:  $CdI_2$ ,  $PbI_2$ ,  $SnS_2$  and  $SnSe_2$ . *J. Appl. Cryst.* 1989. 22, P. 622-623.
121. Burton L.A., Whittles T.J., Hesp D., Linhart W.M., Skelton J.M., Hou B., Webster R.F., O'Dowd G., Reece C., Cherns D., Fermin D.J., Veal T.D., Dhanak V.R., Walsh A. Electronic and optical properties of single crystal  $SnS_2$ : an earth-abundant disulfide photocatalyst. *J. Mater. Chem. A*. 2016. 4. P. 1312-1318.
122. Gaur R., Jeevanandam P. Synthesis of  $SnS_2$  nanoparticles and their application as photocatalysts for the reduction of Cr(VI). *J. Nanosci. Nanotechnol.* 2018. 18 (1). P. 165-177.
123. Zhang Y.C., Du Z.N., Li K.W., Zhang M. Size-controlled hydrothermal synthesis of  $SnS_2$  nanoparticles with high performance in visible light-driven photocatalytic degradation of aqueous methyl orange. *Sep. Purif. Technol.* 2011. 81 (1). P. 101-107.
124. Sharma R.C., Chang Y.A. The Sn-Se (Selenium-Tin) system. *Bull. of Alloy Phase Diagram.* 1986. 7 (1). P. 68-72.
125. Xing G., Li Y., Fan X., Zhang L., Zheng W., Singh D.J.  $Sn_2Se_3$ : A conducting crystalline mixed valent phase change memory compound. *J. Appl. Phys.* 2017. 121. P. 225106: 1-6.
126. Chung K.-M., Wamwangi D., Woda M., Wuttig M., Bensch W. Investigation of  $SnSe$ ,  $SnSe_2$ , and  $Sn_2Se_3$  alloys for phase change memory applications. *J. Appl. Phys.* 2008. 103. P. 083523:1-7.
127. Shi W., Gao M., Wei J., Gao J., Fan C., Ashalley E., Li H., Wang Z. Tin Selenide ( $SnSe$ ): growth, properties, and applications. *Adv. Sci.* 2018. 5 (4). 1700602:1-22.
128. Оболончик В. А. Селениды. М.: Металлургия. 1972. 296 с.
129. Skelton J.M., Burton L.A., Parker S.C., Walsh A., Kim C.-E., Soon A., Buckeridge J., Sokol A.A., Catlow C.R.A., Togo A., Tanaka I. Anharmonicity in the high-temperature  $Cmcm$  phase of  $SnSe$ : Soft modes and three-phonon interactions. *Phys. Rev. Lett.* 2016. 117 (7). P.075502: 1-6.

130. von Schnering H.G., Wiedemeier H. The high temperature structure of beta-SnS and beta-SnSe and the B16-to-B33 type lambda-transition path. *Z. Kristallogr.* 1979. 149. P. 143-150.
131. Loa I., Husband R. J., Downie R. A., Popuri S.R., Bos J.-W.G. Structural changes in thermoelectric SnSe at high pressures. *J. Phys.: Condens. Matter.* 2015. 27. P. 072202:1-8.
132. Zhao L.-D., Lo S.-H., Zhang Y., Sun H., Tan G., Uher C., Wolverton C., Dravid V.P., Kanatzidis M.G. Ultralow thermal conductivity and high thermoelectric figure of merit in SnSe crystals. *Nature.* 2014. 508. P. 373-377.
133. Zhao L.-D., Tan G., Hao S., He J., Pei Y., Chi H., Wang H., Gong, S. Xu H., Dravid V.P., Uher C., Snyder G.J., Wolverton C., Kanatzidis M.G. Ultrahigh power factor and thermoelectric performance in hole-doped single-crystal SnSe. *Science.* 2016. 351 (6269). P. 141-144.
134. Chen Z.-G., Shi X., Zhao L.-D., Zou J.. High-performance SnSe thermoelectric materials: Progress and future challenge. *Prog. Mater. Sci.* 2018. 97. P. 283-346.
135. Wang X., Zhao X., Hu C., Zhang Y., Song B., Zhang L., Liu W., Lv Z., Zhang Y., Tang J., Sui Y., Song B. Large lateral photovoltaic effect with ultrafast relaxation time in SnSe/Si junction. *Appl. Phys. Lett.* 2016. 109. P. 023502:1-5.
136. Busch G., Froehlich C., Hulliger F. Struktur, elektrische und thermoelektrische eigenschaften von SnSe<sub>2</sub>. *Helv. Phys. Acta.* 1961. 34. P. 359-368.
137. Palosz B., Gierlotka S., Levy F. Polytypism of SnSe<sub>2</sub> crystals grown by chemical transport: structures of six large-period polytypes of SnSe<sub>2</sub>. *Acta Cryst.* 1985. C41, P. 1404-1406.
138. Saritha K., Suryanarayana Reddy A., Ramakrishna Reddy K.T. Investigation on optical properties of SnSe<sub>2</sub> thin films synthesized by two – stage process. *Mater. Today: Proc.* 2017. 4 (14). P. 12512–12517.
139. Zhang F., Xia C., Zhu J., Ahmed B., Liang H., Velusamy D.B., Schwingenschlögl U., Alshareef H.N. SnSe<sub>2</sub> 2D anodes for advanced sodium ion batteries. *Adv. Energy Mater.* 2016. 6 (22). P. 1601188:1-10.

140. Sharma R.C., Chang Y.A. The Sn-Te (Tin-Tellurium) system. Bull. Alloy Phase diagram. 1986. 7 (1). P. 72-80.
141. Kattner U., Lukas H.L., Petzow G. Optimization and calculation of the Sn-Te system. J. Less-Common Met. 1985. 114. P. 129-144.
142. Кузнецов В.Л. Критическая оценка, оптимизация фазовой диаграммы и термодинамических свойств в системе Sn-Te. Неорг. матер. 1996. 32 (3). С. 261-272.
143. Liu Y., Liang D., Zhang L. Thermodynamic descriptions for the Sn-Te and Pb-Sn-Te systems. J. Electron. Mater. 2010. 39 (2). P. 246-257.
144. Dubrovin I.V., Budennaya L.D., Mizetskaya I.B., Sharkina E.V. Phase diagram of the SnTe-CdSe section of the ternary reciprocal system SnTe+CdSe-SnSe+CdTe. Izv. Akad. Nauk. Neorg.Mater. 1986. 22 (4). P. 515-520.
145. Bauer Pereira P., Sergueev I., Gorsse S., Dadda J., Muller E., Hermann R.P. Lattice dynamics and structure of GeTe, SnTe and PbTe. Phys. Status Solidi B. 2013. 250 (7). P. 1300-1307.
146. Moshwan R., Yang L., Zou J., Chen Z.-G.. Eco-friendly SnTe thermoelectric materials: Progress and future challenges. Adv. Funct. Mater. 2017. 27 (43). P. 1703278:1-18.
147. Hulliger F.; Lévy F. Structural chemistry of layer-type phases. D. Reidel Pub. 1976. 400 p.
148. Mariano A.N., Chopra K.L. Polymorphism in some IV - VI compounds induced by high pressure and thin - film epitaxial growth. Appl. Phys. Lett. 1967. 10. P. 282-284.
149. Valassiades O., Economou N.A. On the phase transformation of SnTe. Phys. Status Solidi (a). 1975. 30 (1). P. 187-195.
150. Zhou M., Gibbs Z.M., Wang H., Han Y., Xin C., Li L., Snyder G.J. Optimization of thermoelectric efficiency in SnTe: the case for the light band. Phys. Chem. Chem. Phys. 2014. 16. P. 20741:-8.
151. Kooi B.J., Noheda B. Ferroelectric chalcogenides – materials at the edge. Science. 2016. 353. 6296. P. 221-222.



152. Aggarwal L., Banik A., Anand S., Waghmare U.V., Biswas K., Sheet G. Local ferroelectricity in thermoelectric SnTe above room temperature driven by competing phonon instabilities and soft resonant bonding. *J. Materiomics*. 2016. 2 (2). P. 196-202.
153. Liu K., Lu J., Picozzi S., Bellaiche L., Xiang H. intrinsic origin of enhancement of ferroelectricity in SnTe ultrathin films. *Phys. Rev. Lett.* 2018. 121. P. 027601:1-6.
154. Cava R.J., Ji H., Fuccillo M.K., Gibson Q.D., Hor Y.S. Crystal structure and chemistry of topological insulators. *J. Mater. Chem. C*. 2013. 1. P. 3176-3189.
155. Yang J., Yu W., Pan Z., Yu Q., Yin Q., Guo L., Zhao Y., Sun T., Bao Q., Zhang K. Ultra-broadband flexible photodetector based on topological crystalline insulator SnTe with high responsivity. *Small*. 2018. 14 (37). P. 1802598:1-7.
156. Adouby K., Perez-Vicente C., Jumas J.C. Structure and temperature transformation of SnSe. Stabilization of a new cubic phase  $\text{Sn}_4\text{Bi}_2\text{Se}_7$ . *Z. Kristallogr.* 1998. 213. 343-349.
157. Лякишев Н.П. Диаграммы состояния двойных металлических систем: Справочник: В 3 т.: Т. 3. Кн. 1. М.: Машиностроение. 2001. 842 с.
158. Kullerud G. The Lead-Sulfur system. *J. Am. Chem. Soc.* 1969. 267-A. P. 233-256.
159. Sharma R.C., Lin J.C., Chang Y.A. A thermodynamic analysis of the Pb-S system and calculation of the Pb-S phase diagram. *Metall. Trans. B*. 1987. 18B. P. 237-244.
160. Зломанов В.П., Новоселова А.В. Р–Т–х-Диаграммы состояния систем металл–халькоген. М.: Наука. 1987. 208 с.
161. Александрова О.А., Максимов А.И., Мошников В.А., Чеснокова Д.Б. Халькогениды и оксиды элементов IV группы. Получение, исследование, применение. Санкт-Петербург: Технолит. 2008. 240 с.
162. Noda Y., Matsumoto 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 Crystallogr. C*. 1987. 43. P. 1443-1445.

163. Fan D.-W., Zhou W.-G., Wei S.-Y., Liu J., Li Y.-C.n, Jiang S., Xie H.-S. Phase relations and pressure-volume-temperature equation of state of galena. *Chin. Phys. Lett.* 2010. 27 (8). P. 1-4.
164. Chattopadhyay T., von Schnering H.G., Grosshans W.A., Holzapfel W.B. High pressure x-ray diffraction study on the structural phase transitions in PbS, PbSe and PbTe with synchrotron radiation. *Physica B+C.* 1986. 139-140. P. 356-360.
165. Dalven R. A review of the semiconductor properties of PbTe, PbSe, PbS and PbO. *Infrared Phys.* 1969. 9 (4). P. 141-184.
166. Lin J.-C., Sharma R.C., Chang Y.A. The Pb-Se (Lead-Selenium) system *J. Phase Equilib.* 1996. 17 (3). P. 253-260.
167. Nozato R., Isaki K. On the Equilibrium Diagram of the Lead-Selenium System (I) *Bull. Naniwa Univ. Ser. A, Eng. Nat. Sci.* 1955.3. P. 125-133.
168. Zlomanov V.P., Masyakin E.V., Novoselova A.V. P-T-x Phase diagram of the Pb-Se system and vapor phase growth mechanism of lead selenide single crystals. *J. Cryst. Growth.* 1974. 26. P. 261-266.
169. Roberts V., Young A.S. The application of lead selenide photoconductive cells to infra-red spectroscopy. *J. Sci. Instrum.* 1953. 30. P.199-200.
170. Qian L., Yang Y., Han C., Cheng Y., Chen L., Zhang T., Xue W., Bera D., Holloway P.H. Efficient infrared photodetector based on three dimensional self-assembled PbSe superlattices. *J. Mater. Chem. C.* 2014. 2 (34). P. 6738-6742.
171. Vergara G., Montojo M.T., Torquemada M.C., Rodrigo M.T., Sánchez F.J., Gómez L.J., Almazán R.M., Verdú M., Rodríguez P., Villamayor V., Álvarez M., Diezhandino J., Plaza J., Catalán I. Polycrystalline lead selenide: the resurgence of an old infrared detector. *Opto-Electron. Rev.* 2007. 15 (2). P. 110-117.
172. Kogo G., Pradhan A.K., Roy U.N. Thermoelectric behavior of PbSe single crystals. *ECS J. Solid State Sc.* 2017. 6 (3). P. 3006-3009.
173. Parker D., Singh D.J., Zhang Q., Ren Z. Thermoelectric properties of n-type PbSe revisited. *J. Appl. Phys.* 2012. 111 (12). P. 123701: 1-3.
174. Lin J.C., Hsleh K.C., Sharma R.C., Chang Y.A. The Pb-Te (lead-tellurium) system. *Bull. Alloy Phase Diagram.* 1989. 10 (4). P. 340-347.

175. Noda Y., Oh S., Sato S., Saito Y. Charge distribution and atomic thermal vibration in lead chalcogenide crystals. *Acta Crystallogr. B.* 1983. 39. P. 312-317.
176. Bouad N., Chapon L., Marin-Ayral R.M., Bouree-Vigneron F., Tedenac J.C. Neutron powder diffraction study of strain and crystallite size in mechanically alloyed PbTe. *J. Solid State Chem.* 2003. 173. P. 189-195.
177. Delaire O., Ma J., Marty K., May A.F., McGuire M.A., Du M.-H., Singh D.J., Podlesnyak A., Ehlers G., Lumsden M.D., Sales B.C. Giant anharmonic phonon scattering in PbTe. *Nat. Mater.* 2011. 10. P. 614-619.
178. Zhou Y., Yang J.-Y., Cheng L., Hu M. Strong anharmonic phonon scattering induced giant reduction of thermal conductivity in PbTe nanotwin boundary. *Phys. Rev. B.* 2018. 97. P. 085304:1-8.
179. Jiang M.P., Trigo M., Savić I., Fahy S., Murray É.D., Bray C., Clark J., Henighan T., Kozina M., Chollet M., Glownia J.M., Hoffmann M.C., Zhu D., Delaire O., May A.F., Sales B.C., Lindenberg A.M., Zalden P., Sato T., Merlin R., Reis D.A. The origin of incipient ferroelectricity in lead telluride. *Nat. Commun.* 2016. 7. P. 12291:1-9.
180. Shchennikov V.V., Ovsyannikov S.V., Derevskov A.Yu. Thermopower of lead chalcogenides at high pressures. *Phys. Solid State.* 2002. 44 (10). P. 1845-1849.
181. Gelbstein Y., Dashevsky Z., Dariel M.P. The search for mechanically stable PbTe based thermoelectric materials. *J. Appl. Phys.* 2008. 104 (3). P. 033702:1-4.
182. Snyder G.J., Toberer E.S. Complex thermoelectric materials. *Nat. Mater.* 2008. 7. P. 107-114.
183. Fu T., Yue X., Wu H., Fu C., Zhu T., Liu X., Hu L., Ying P., He J., Zhao X. Enhanced thermoelectric performance in large size PbTe bulk materials with figure of merit  $zT > 2$  by multi-functional alloying. *J. Materiomics.* 2016. 2 (2). P. 141-149.
184. Eulenberger G. Ternaere thalliumchalkogenide mit  $Tl_4Ge_2S_6$ -struktur. *Monatsh. Chem.* 1982. 113. P. 859-867.

185. Eulenberger G. Structures of tetrathallium(I) tetrathiosilicate(IV) and tetrathallium(I) tetraselenosilicate (IV). *Acta Cryst. C*. 1986. 42. P. 528-534.
186. Spitzer D.P. Lattice thermal conductivity of semiconductors: A chemical bond approach. *J. Phys. Chem. Solids*. 1970. 31 (1). P. 19-40.
187. Assoud A., Soheilnia N., Kleinke H. Crystal structure, electronic structure and physical properties of the new low-valent thallium silicon telluride  $Tl_6Si_2Te_6$  in comparison to  $Tl_6Ge_2Te_6$ . *J. Solid State Chem*. 2006. 179. P. 2707-2713.
188. Бабанлы М.Б., Кулиева Н.А., Саггар-Заде И.С. Фазовые равновесия и термодинамические свойства системы  $Tl-Ge-S$ . *Журн. неорг. хим.* 1982. 27 (9). С. 2375-2381.
189. Кулиева Н.А. Фазовые равновесия и термодинамические свойства систем  $Tl-Ge-X$  ( $X- S, Se, Te$ ): автореф. дисс. на соискание ученой степени канд. хим. наук: спец. 02.00.01 "Неорганическая химия". Баку. 1982. 22 с.
190. Eulenberger G. The crystal structure of  $Tl_2[Ge_2S_4]$ , a ternary thallium (I) sulphide with divalent and tetravalent germanium. *J. Less Common Met*. 1985. 108 (1). P. 65-72.
191. Дембовский С.А., Бреховский М.Н., Войтенко Е.К., Климашевский Л.М. Вторые области стеклообразования в системах  $Tl-B-S(Se)$ ,  $Tl-Ge-S$  на основе стекол системы  $Tl-S(Se)$ . *Журн. неорг. хим.* 1983. 28 (7). С. 1882-1884.
192. Кириленко В.С., Дмитриев В.М., Самохов В.А. Стеклообразование в системе  $Tl-Ge-S$ . *Физ. и хим. стекла*. 1978. 4 (4). С. 487-488.
193. Eulenberger G. Die kristallstruktur des thallium (I) thiogermanats  $Tl_4GeS_4$ . *Z. Kristallogr. Cryst. Mater*. 1977. 145 (5-6). P. 427-436.
194. Eulenberger G. Die kristallstruktur des thallium (I) thiogermanats  $Tl_4Ge_4S_{10}$ . *Acta Cryst. B*. 1976. 32 (11). P. 3059-3063.
195. Eulenberger G. Tetrathallium (I)-di- $\mu$ -thio-tetrathiodigermanat. *Acta Cryst. B*. 1978. 34 (8). P. 2614-2616
196. Eulenberger G. The crystal structure of  $Tl_2Ge_2S_4$ , a ternary thallium sulphide with divalent and tetravalent germanium. *J. Less Common Met*. 1985. 108. P. 65-72.

197. Бабанлы М.Б., Кулиева Н.А. Диаграмма состояния и термодинамические свойства системы Tl-Ge-Se. Журн. неорг. матер. 1986. 31 (9). С. 2365-2371.
198. Дембовский С.А. Стеклообразование в системе Se-Ge-Tl. Журн. неорг. хим. 1968. 13 (6). С. 1721-1722.
199. Борисова З.У., Корниенко Л.П., Образцов А.А., Туркина Е.Ю. Стекла в системе Se-Ge-Tl. Изв. АН СССР. Неорг. матер. 1976. 12 (4). С. 592-596.
200. Linke D., Gitter M., Krug F. Glasbildung und phasentrennung in den systemen Tl-Ge-Se und Pb-Ge-Se. Z. Anorg. Chem. 1978. 444 (7). P. 217-236.
201. Eulenberger G.  $Tl_4Ge_4Se_{10}$ , a thallium (I) selenogermanate with the adamantane-like anion  $[Ge_4Se_{10}]^{4-}$ . Z. Naturf. B. 1981. 36 (4). P. 521-523.
202. Glukh O.S., Sabov M.Yu., Barchij I.E., Pavlyuk V.V., Marciniak B. Crystal structure of the  $Tl_4GeSe_4$ . Chem. Met. Alloys. 2009. 2. P. 10-14.
203. Abba-Toure A., Kra G., Eholié R. Description of the Ge-Tl-Te ternary system. J. Less Common Met. 1991. 170 (2). P. 199-222.
204. Eulenberger G. The crystal structure of hexathallium (I) hexatellurodigermanate (III),  $Tl_6(Ge_2Te_6)$ . J. Solid State Chem. 1984. 55. P. 306-313.
205. Abba Toure A., Kra G., Eholie R., Olivier-Fourcade J., Jumas J.C., Maurin M. Sur le ternaire Tl-Ge-Te: Etude structurale de la phase  $Tl_2GeTe_5$ . J. Solid State Chem. 1990. 84. P. 245-252.
206. Klepp K.O., Ecker P. The crystal structure of  $Tl_2GeTe_3$ : a tellurogermanate(IV) with bitetrahedral anions. J. Solid State Chem. 1995. 117. P. 351-355.
207. Alakbarova T.M., Jafarov Y.I., Mustafayeva A.L., Babanly M.B.  $Tl_2Te$ - $Tl_9BiTe_6$ - $Tl_8GeTe_5$  system. Kimya Problemləri. 2017. 4. P. 355-363.
208. Ajavon A., Eholie R., Piffard Y., Tornoux M. Section  $SnS_2$ - $Tl_2S$  du systeme ternaire Thallium-Etain-Soufre. Rev. Chim. Miner. 1983. 20 (3). P. 421-425.
209. Готук А.А., Бабанлы М.Б., Кулиев А.А. Фазовые равновесия в системе  $Tl_2S$ - $SnS$ . Журн. неорг. матер. 1979. 15 (3). С.530-531.

210. Готук А.А. Исследование фазовых равновесий и термодинамических свойств систем, образованными халькогенидами таллия и олова (свинца): автореф. дисс. на соискание ученой степени канд. хим. наук: спец. 02.00.01 "Неорганическая химия". Баку. 1978. 18 с.
211. Malakhovskaya-Rosokha T.A., Sabov M.Y., Barchii I.E., Peresh E.Y. Phase equilibria in quasi-binary sections of the Tl–Sn–S system. Russ. J. Inorg. Chem. 2011. 56 (1). P. 118-123.
212. Piffard Y., Tournoux M., Ajavon A.L., Eholie R. Structure cristalline de  $Tl_4SnS_4$ . Rev. Chim. Miner. 1984. 21. P. 21-27.
213. Klepp K.O.  $Tl_2SnS_3$  - ein thioannat mit  $(SnS_3^{2-})$  ketten. Monatsh. Chem. 1984. 115. P. 1133-1142.
214. Eulenberger G.  $Tl_2Sn_2S_5$ , a thallium(I) thioannate(IV) with fivefold coordinated tin Z. Naturf. 1981. 36 (6). P. 687-690.
215. Bucchia S., Jumas C., Philippot E., Maurin M. Structure cristalline du Sulfure d'Etain(II) et de Thallium(I)  $Tl_2Sn_2S_3$ . Z. Anorg. Allg. Chem. 1982. 487. P. 199-206.
216. Bucchia S., Jumas C., Philippot E., Maurin M. Etude dans le systeme SnS– $Tl_2S$ . Structure cristalline de  $Tl_4SnS_3$ . Rev. Chim. Miner. 1981. 18. P. 224-234.
217. Houenou P., Eholie R. System  $SnSe_2$ – $Tl_2Se$ . C.r. hebd. Seanc. Acad. Sci. 1976. 283 (16). P. 731-733.
218. Готук А.А., Бабанлы М.Б., Кулиев А.А. Исследование системы  $Tl_2Se$ – $SnSe_2$ . Азерб. хим. журн. 1977. 6. С. 128-130.
219. Мургузов М.И., Гуршумов А.П., Ахмедов А.М. и др. Система  $SnSe$ – $TlSe$ . Журнал неорг. химии, 1986, 31(12). С. 3097-3100.
220. Houenou P., Eholie R., Flahaut J. Etude du systeme ternaire Sn-Tl-Se (Section  $SnSe$ - $TlSe$ ). C.r. Acad. Sci. 1979. C288 (6). P. 193-195.
221. Houenou P., Eholie R., Flahaut J. Etude du diagramme ternaire Tl–Sn–Se: description du quadrilatere  $SnSe_2$ – $Tl_2SnSe_3$ – $TlSe$ –Se. J. Less Common Met. 1981. 81 (2) P. 181-197.

222. Mucha I., Wignusz K., Sztuba Z., Gawel W. Solid-liquid equilibria in the quasi-binary thallium (I) selenide - tin (IV) selenide system. *Calphad*. 2009. 33 (3). P. 545-549.

223. 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 520К. *Наук. вісник Волинського нац. у-ту ім. Лесі Українки*. 2010. 14. С. 19-21.

224. Глух О.С. Фазові рівноваги та властивості проміжних сполук у системі  $Tl_2Se-GeSe_2-SnSe_2$ : автореф. дис. на здобуття наук. ступеня канд. хім. наук: спец. 02.00.01 "Неорганічна хімія". Ужгород. 2007. 19 с.

225. Малаховська Т.О., Сабов М.Ю., Барчій І.Є., Переш Є.Ю. Фазові рівноваги в системі  $Tl_2Se-SnSe$ , одержання та властивості монокристалів сполуки  $Tl_4SnSe_3$ . *Укр. хім. журн*. 2009. 75 (2). С. 89-91.

226. Малаховська-Росоха Т.О. Системи  $Tl-Sn(Pb)-S(Se, Te)$ : фазові рівноваги, одержання монокристалів тернарних сполук та їх властивості: автореф. дис. на здобуття наук. ступеня канд. хім. наук: спец. 02.00.01 "Неорганічна хімія" Ужгород. 2009. 20 с.

227. Malakhovskaya-Rosokha T.A., Sabov M.Yu., Barchy I.E, Peresh E.Yu Phase equilibria in systems based on  $Tl_4SnSe_3$  and  $Tl_4SnSe_4$  ternary compounds. *Russ. J. Inorg. Chem*. 2012. 57 (3). P. 439-444.

228. Малаховська Т.О., Янкович О.М., Сабов М.Ю., Переш Є.Ю. Триангуляція системи  $Tl-Sn-Se$ . *Наук. вісник Волинського у-ту. Сер. "Хімія"*. 2008. 13. С. 16-20.

229. Akinocho G., Houenou P., Oyetola S., Eholie R., Jumas J.C., Olivier-Fourcade J., Maurin M. Etude structurale de  $Tl_4SnSe_4$ . *J. Solid State Chem*. 1991. 93. P. 336-340.

230. Jaulmes S., Houenou P. Structure cristalline du seleniure d'etain(IV) et dethallium(I):  $Tl_2SnSe_3$ . *Mater. Res. Bull*. 1980. 15. P. 911-915.

231. Bradtmoeller S., Kremerr K., Boettcher P. Darstellung und kristallstruktur von  $Tl_4SnSe_3$  mit einer anmerkung zu  $TlSe$ . *Z. Anorg. Allg. Chem*. 1994. 620 (6). P. 1073-1080.

232. Dichi E., Kra G., Eholie R., Legendre B. Systeme ternaire thallium-etain-tellure I. Triangulation du systeme ternaire thallium-etain-tellure et etude des coupes isopleths SnTe-TlTe et Te-Tl<sub>2</sub>SnTe<sub>3</sub>. J. Alloy Comp. 1993. 194. P. 147-154.
233. Bradtmoeller S., Boettcher P. Darstellung und kristallstruktur von Tl<sub>4</sub>SnTe<sub>3</sub> und Tl<sub>4</sub>PbTe<sub>3</sub>. Z. Anorg. Allg. Chem. 1993. 619 (7). P. 1155-1160.
234. Agafonov V., Legendre B., Rodier N., Cense J.M., Dichi E., Kra G. Structure of Tl<sub>2</sub>SnTe<sub>5</sub>. Acta Cryst. C. 1991. 47. P. 850-852.
235. Agafonov V., Legendre B., Rodier N., Cense J.M., Dichi E., Kra G. Structure de Tl<sub>2</sub>SnTe<sub>3</sub>. Acta Cryst. C. 1991. 47. P. 1300-1301.
236. Готук А.А., Бабанлы М.Б., Кулиев А.А. Фазовое равновесие в системе Tl<sub>2</sub>S-PbS. Неорг. Матер. 1979. 15 (8). С. 851-853.
237. Латыпов З.М., Фаизуллина З.М., Щипачова В.Е. Исследование разреза Tl<sub>2</sub>S-PbS тройной системы Tl-Pb-S. Неорг. матер. 1979. 15 (5). С. 702-703.
238. Малаховська Т.О., Філеп М.Й., Сабов М.Ю., Барчій І.Є., Переш Є.Ю., Соломон А.М. Квазібінарні перерізи та порівняльний аналіз взаємодії в потрійних системах Tl-Pb-Se(Te). Укр. хім. журн. 2015. 81 (4). С. 84-87.
239. Берг Л.Г., Латыпов З.М. Разрез PbTe-Tl в системе Tl-Pb-Te. Неорг. матер. 1970. 6 (10). С. 1804-1806.
240. Берг Л.Г., Латыпов З.М. Исследование системы PbTe-TlTe. Неорг. матер. 1979. 15 (8). С. 1356-1361.
241. Берг Л.Г., Латыпов З.М. Ликвидус тройной системы Pb-Tl-Te. Неорг. матер. 1977. 13 (9). С. 1596-1599.
242. Ворошилов Ю.В., Гурзан М.И., Киш З.З., Лада Л.В. Фазовые равновесия в системе Tl-Pb-Te и кристаллическая структура соединений типа Tl<sub>4</sub>B<sup>IV</sup>X<sub>3</sub> и Tl<sub>9</sub>B<sup>V</sup>X<sub>6</sub>. Неорг. матер. 1988. 24(9). С. 1479-1484.
243. Берг Л.Г., Латыпов З.М., Чечеткин Р.М. Исследование системы PbTe-Tl<sub>2</sub>Te. Докл. АН СССР. 1969. 185 (2). С. 335-337.
244. Chami R., Tedenac J.-C., Brunet G., Maurin M. Etude du systeme PbTe-Tl<sub>2</sub>Te. mise en evidence des phases derivees de Tl<sub>5</sub>Te<sub>3</sub>. Mater. Res. Bull. 1983. 18. P. 803-808.



245. Sztuba Z. Prawidłowości występujące w diagramach fazowych układów potrójnych Tl–Te–M. Wiadomości Chemiczne. 2009. 63 (9-10). P. 803-818.
246. Лазарев В.Б., Переш Є.Ю., Староста В.И. Фазовые равновесия в системах  $Tl_2S(Se)-SiS_2(Se_2)$ . Журн. неорг. хим. 1983. 28 (8). С. 2097-2099.
247. Лазарев В.Б., Староста В.И., Переш Є.Ю. Области гомогенности соединений  $Tl_4SiS_4$ ,  $Tl_2SiS_3$  и  $Tl_2Si_2S_5$ . Журн. неорг. хим. 1984. 29 (6). С. 1571-1573.
248. Староста В.И., Лазарев В.Б., Переш Є.Ю., Мудрый В.В. Фазовые равновесия и свойства соединений системы  $Tl_2S-GeS_2$ . Журн. неорг. хим. 1984. 29 (12). С. 3131-3135.
249. Кулиева Н.А., Бабанлы М.Б. Фазовые равновесия системы  $Tl_2S-GeS_2$  и теплоты плавления соединений  $Tl_4GeS_4$ ,  $Tl_2GeS_3$ . Изв. АН СССР. Неорг. матер. 1981. 17(3). С. 421-423.
250. Туркина Е.Ю., Кожина И.И., Орлова Г.М., Образцов А.А. Взаимодействие компонентов в тройной системе Tl–Ge–Se по разрезам  $Tl_2Se-GeSe_2$  и  $TlSe-Ge$ . Журн. неорг. хим. 1978. 23 (2). С. 497-501.
251. Бабанлы М.Б., Кулиева Н.А. Системы  $Tl_2Se-GeSe_2$  и  $TlSe-GeSe$  ( $GeSe_2$ ). Журн. неорг. хим. 1983. 28 (6). С. 1557-1560.
252. Староста В.И. Взаимодействие в системах  $Tl_2S(Se)-Si(Ge,Sn)S_2(Se_2)$  и получение монокристаллов образующихся сложных халькогенидов: автореф. на соискание ученой степени канд. хим. наук. Ужгород. 1984. 22 с.
253. Лазарев В.Б., Переш Є.Ю., Староста В.И., Мудрый В.В. Фазовые равновесия и свойства соединений в системах  $Tl_2S(Se)-SnS_2(Se_2)$ . Журн. неорг. хим. 1985. 30(6). С. 1502-1506.
254. Бабанлы М.Б., Кулиева Н.А., Юсибов Ю.А., Гасанов Р.Ф. Диаграммы состояния разрезов  $Tl_2S(Se)-GeS(Se)$  тройных систем Tl–Ge–S(Se). Изв. АН СССР. Неорг. матер. 1985. 21 (10). С. 1645-1648.
255. Кулиева Н.А., Бабанлы М.Б., Сагтар-Заде И.С. Тройная взаимная система  $Tl_2Te+Ge=2Tl+GeTe$ . Изв. АН СССР. Неорг. матер. 1982. 18 (5). С. 764-768.

256. Готук А.А., Бабанлы М.Б., Кулиев А.А. Фазовые равновесия в системах  $Tl_2Se-SnSe$  и  $Tl_2Se-PbSe$ . Неорг. матер. 1978. 14 (3). С. 587-589.
257. Готук А.А., Бабанлы М.Б., Кулиев А.А. Фазовые равновесия в системе  $Tl-Sn-Te$ . Неорг. матер. 1979. 15(8). С. 1356-1361.
258. Dichi E., Kra G., Eholie R., Legendre B. Systeme ternaire thallium-etain-tellure. II\*. Etude des coupes isoplethes  $SnTe-Tl_4SnTe_3$  et  $Tl_4SnTe_3-Tl_5Te_3$ . J. Alloy Comp. 1993. 194. P. 155-161.
259. Gawel W., Zaleska E., &Maskiewicz E. Phase diagram for the  $Tl_2Te-SnTe$  system. J. Therm. Anal. Calorim. 1990. 36 (7-8). P. 2323-2327.
260. Малаховська-Росоха Т.О. Характер фізико-хімічної взаємодії у ситемі  $Tl_2Te-SnTe$ . Наук. вісник Ужгородського у-ту. Сер.: "Хімія". 2011. 2 (26). С. 16-18.
261. Філеп М.Й., Сабов М.Ю., Погодін А.І., Малаховська Т. О. Стабільність фаз  $Tl_5Te_3$  та  $Tl_2Te$ . Наук. вісник Ужгородського ун-ту. Серія "Хімія". 2017. 2 (38). С. 14-17.
262. Філеп М.Й., Сабов М.Ю., Барчій І.Є., Соломон А.М. Фізико-хімічна взаємодія у системі  $Tl_2S-PbS$ . Наук. вісник Ужгородського у-ту. Сер.: "Хімія". 2011. 2 (26). С. 9-12.
263. Malakhovska-Rosokha T.O., Sabov M.Y., Barchii I.E., Peresh E.Y. Phase equilibria in the  $Tl_2Se-PbSe$  system and growth and properties of  $Tl_4PbSe_3$  single crystals. Inorg. Mater. 2011. 47 (7). P. 700-702.
264. Малаховська Т.О., Сабов М.Ю., Барчій І.Є., Переш Є.Ю. Деякі особливості фізико-хімічної взаємодії у системі  $Tl_2Te-PbTe$ . Наук. вісник Ужгородського ун-ту. Сер. "Хімія". 2008, (2) 19. С. 8-10.
265. Malakhovska T.O., Sabov M.Yu., Peresh E.Yu., Pavlyuk V., Marciniak B. Crystal structure of  $Tl_4PbSe_3$  ternary compound. Chem. Met. Alloys. 2009. 2 (2). P. 15-17.

*Наукове видання*

**Барчій І.Є., Малаховська Т.О., Переш Є.Ю., Сабов М.Ю., Філеп М.Й.**

**Системи  $Tl_2X-BX_2$ ,  $Tl_2X-BX$  (В – Si, Ge, Sn, Pb; X – S, Se, Te): фазові рівноваги та кристалічна структура проміжних сполук**

**Монографія**

Гарнітура Times New Roman.

Формат 60×84/16. Ум.друк.арк. 5,81. Зам. № 47. Наклад 300 прим.

Видавництво УжНУ «Говерла»

88000, м. Ужгород, вул. Капітульна, 18.

Свідоцтво про внесення до державного реєстру видавців,

виготівників і розповсюджувачів продукції

*Серія 3т № 32 від 31 травня 2006 року*

Віддруковано: \_\_\_\_\_

## **С 40**

**Системи  $Tl_2X-BX_2$ ,  $Tl_2X-BX$  (B – Si, Ge, Sn, Pb; X – S, Se, Te): фазові рівноваги та кристалічна структура проміжних сполук: монографія / Барчій І.Є., Малаховська Т.О., Переш Є.Ю., Сабов М.Ю., Філеп М.Й. Ужгород: Вид-во УжНУ «Говерла», 2019. 100 с.**

**ISBN 978-617-7333-92-9**

Наукове видання містить відомості щодо фізико-хімічних взаємодій у трикомпонентних системах  $Tl-B-X$  (B – Si, Ge, Sn, Pb; X – S, Se, Te), які досліджені авторами та представлені у науковій періодиці. Аналіз характеру взаємодії базується на дослідженні фазових рівноваг вздовж квазібінарних перерізів  $Tl_2X-BX_2$ ,  $Tl_2X-BX$ , природи проміжних (бінарних та тернарних) сполук, характеру плавлення, формування відповідних твердих розчинів на їх основі та вивченні кристалічної структури. Опис бінарних та тернарних систем містить коротку інформацію щодо типу діаграм стану, можливих фазових перетвореннях та фізико-хімічної взаємодії компонентів, методів дослідження та синтезу.

Рекомендована науковцям, що працюють у галузі неорганічного матеріалознавства, аспірантам та студентам хімічних спеціальностей.

УДК 546:544.344:548.736(02.064)