

УДК 546.22/.24-165

## ФАЗОВІ РІВНОВАГИ В СИСТЕМІ $Tl_2Se-In_2Se_3-GeSe_2$ ПРИ 520 К

О. Цісар<sup>1\*</sup>, Л. Піскач<sup>1</sup>, В. Бабіжецький<sup>2</sup>, В. Левицький<sup>2\*</sup>,  
Б. Котур<sup>2</sup>, Л. Марушко<sup>1</sup>, І.Олексеюк<sup>1</sup>, О. Парасюк<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Східноєвропейський національний університет імені Лесі Українки,  
пр. Волі, 13, 43025 Луцьк, Україна  
e-mail: oxana.tsisar@gmail.com;

<sup>2</sup> Львівський національний університет імені Івана Франка,  
вул. Кирила і Мефодія, 6, 79005 Львів, Україна  
e-mail: v.levyckyuu@gmail.com

За результатами рентгенофазового аналізу побудовано ізотермічний переріз діаграми стану квазі-потрійної системи  $Tl_2Se-In_2Se_3-GeSe_2$  при 520 К. Підтверджено існування п'яти тернарних та двох тетрарних сполук. Нових сполук не знайдено. Система характеризується утворенням твердих розчинів незначної протяжності на основі вихідних бінарних сполук. Найбільшу область гомогенності має твердий розчин на основі тернарної сполуки  $TlInSe_2$  (до 25 мол. %  $GeSe_2$ ) вздовж квазібінарного перерізу  $TlInSe_2-GeSe_2$ . Протяжність решти твердих розчинів не перевищує 1 мол. % при 520 К.

*Ключові слова:* квазіпотрійна система, ізотермічний переріз, фазові рівноваги, кристалічна структура.

DOI: <https://doi.org/10.30970/vch.5901.046>

Системи  $A^I-C^{III}-D^{IV}-X$  ( $A^I$  – Cu, Ag;  $C^{III}$  – Ga, In;  $D^{IV}$  – Si, Ge, Sn; X – S, Se) характеризуються утворенням тетрарних сполук, які мають широкий спектр складів, структурних варіантів і можливих застосувань [1]. Завдяки ацентросиметричності кристалічної структури сполуки є перспективними матеріалами нелінійної оптики [2]. Крім того, для цих систем характерне утворення твердих розчинів на основі  $A^I C^{III} X_2$ , механізм формування яких полягає у поступовому заміщенні атомів елементів III групи на атоми елементів IV групи у їх кристалографічних позиціях, натомість, кристалографічні позиції атомів I групи стають дефектними [3]. Для цих систем найбільш типовими є сполуки складів  $A^I_2 C^{III} D^{IV} X_6$  і  $A^I C^{III} D^{IV} X_4$ , наприклад,  $Ag_2 In_2 Si(Ge)S_6$  (ПГ  $Cc$ ) [2] та  $AgGaGeS_4$  (ПГ  $Fdd2$ ) [4]. У системі  $AgGaSe_2-GeSe_2$  також утворюється сполука складу  $AgGaGe_3Se_8$ , яка кристалізується у просторовій групі  $Fdd2$  [5].

Останніми роками з'явилося чимало публікацій [6–12] про тетрарні сполуки, де  $A^I$  представлений елементами головної підгрупи (Li, Na, K, Rb, Cs).

Для систем  $Li-C^{III}-D^{IV}-X$  відоме утворення сполук складів  $Li_2 C^{III} D^{IV} X_6$ . Зокрема, сульфід  $Li_2 Ga_2 GeS_6$  (ПГ  $Fdd2$ ) вирізняється перспективними нелінійно оптичними властивостями [6]. При заміні Ga на In утворюються  $Li_2 In_2 Si(Ge)S_6(Se_6)$  з

моноклінною структурою (ПГ *Cc*) [7]. Також знайдено сполуку складу  $\text{LiGaGe}_2\text{Se}_6$  із нецентросиметричною ромбічною структурою (ПГ *Fdd2*) [8]. Крім того, у цих системах утворюються сполуки складів  $\text{LiC}^{\text{III}}\text{D}^{\text{IV}}\text{X}_4$ , наприклад,  $\text{LiInSnS}_4$  (ПГ *Fd-3m*) [9].

У випадку Na- та K-вмісних систем відоме утворення сполуки  $\text{KInGeS}_4$  (ПГ *Pa-3*),  $\text{KInSnS}_4$  (диморфна, ПГ *P6/m* і ПГ *R-3m*),  $\text{NaInSnS}_4$  (ПГ *P6/m*), які є широкозонними напівпровідниками. Шаруваті сполуки  $\text{NaInSnS}_4$  і  $\text{KInSnS}_4$  легко піддаються іонообмінним реакціям за кімнатної температури і, отже, мають потенційні можливості застосування у технологіях для видалення ядерних відходів [9]. У праці [10] йдеться про утворення сполук  $\text{Na}_2\text{In}_2\text{Si}(\text{Ge})\text{S}_6(\text{Se}_6)$  з моноклінною структурою (просторова група *Cc*). Автори [11] подають результати дослідження нецентросиметричних тетраарних сульфідів натрію. Зокрема, сполука  $\text{Na}_2\text{Ga}_2\text{GeS}_6$  є ізоструктурною до  $\text{Li}_2\text{Ga}_2\text{GeS}_6$ , а  $\text{Na}_2\text{In}_2\text{SiS}_6$  і  $\text{Na}_2\text{In}_2\text{GeS}_6$  – ізоструктурні до  $\text{Li}_2\text{In}_2\text{GeS}_6$ . Сполука  $\text{Na}_2\text{Ga}_2\text{SnS}_6$  має два структурні варіанти (ПГ *Fdd2* і ПГ *Cc*). Сполуки  $\text{Na}_2\text{Ga}_2\text{GeS}_6$ ,  $\text{Na}_2\text{Ga}_2\text{SnS}_6$  і  $\text{Na}_2\text{In}_2\text{GeS}_6$  є перспективними нелінійно-оптичними матеріалами, зокрема, проявляється здатність до генерації другої гармоніки.

У системах, де I – Rb і Cs, утворюються сполуки з кубічною сингонією:  $\text{RbInGeS}_4$ ,  $\text{RbInSnS}_4$ ,  $\text{CsInSnS}_4$  (ПГ *Pa-3*) і  $\text{CsInGeS}_4$ , яка є диморфною (ПГ *Pa-3* і ПГ *Pnma*) [9]. В селенідній системі з Cs йдеться про утворення двох тетраарних сполук складів  $\text{CsInGeSe}_4$  (ПГ *Pnma*) та  $\text{Cs}_4\text{In}_8\text{GeSe}_{16}$  (ПГ *C2/c*) [12].

Натомість, у випадку спорідненого до лужних металів Tl відоме лише утворення сполук 1-1-1-4 (наприклад,  $\text{TlInGeS}_4$  (диморфна, ПГ *Pa-3* і ПГ *Pnma*)) [9]. Під час перевірки можливості утворення сполук іншого складу в Tl-вмісних системах ми вперше виявили нову тетраарну сполуку  $\text{TlInGe}_2\text{Se}_6$  (ПГ *R3*) [13], яка утворюється в квазіпотрійній системі  $\text{Tl}_2\text{Se}-\text{In}_2\text{Se}_3-\text{GeSe}_2$ . Згодом знайдено ще дві сполуки  $\text{TlInGe}_2\text{S}_6$ ,  $\text{TlGaSn}_2\text{Se}_6$ , що кристалізуються в структурному типі  $\text{TlInGe}_2\text{Se}_6$  [14, 15]. Крім того, в системі  $\text{TlInS}_2-\text{GeS}_2$  виявлено сполуку складу  $\text{TlInGe}_3\text{S}_8$ , яка кристалізується у просторовій групі *P2<sub>1</sub>/a* [16].

Працю присвячено дослідженню фазових рівноваг в квазіпотрійній системі  $\text{Tl}_2\text{Se}-\text{In}_2\text{Se}_3-\text{GeSe}_2$ , що є одним з етапів систематичного дослідження взаємодії та кристалічної структури сполук у системах  $\text{Tl}_2\text{X}-\text{Ga}(\text{In})_2\text{X}_3-\text{Si}(\text{Ge}, \text{Sn})\text{X}_2$ , де X – S, Se.

Бінарним сполукам  $\text{Tl}_2\text{Se}$ ,  $\text{GeSe}_2$ ,  $\text{In}_2\text{Se}_3$  притаманне конгруентне плавлення, вони можуть бути вихідними компонентами досліджуваної квазіпотрійної системи. Відомості про кристалохімічні та деякі фізичні властивості бінарних сполук наведено в табл. 1.

Таблиця 1

Кристаллографічні параметри, температури плавлення ( $T_{\text{пл}}$ ) та фазових перетворень ( $T_{\text{фп}}$ ) бінарних сполук системи  $\text{Tl}_2\text{Se}-\text{In}_2\text{Se}_3-\text{GeSe}_2$

Table 1

Crystallographic parameters, temperatures of melting points and phase transformations of binary compounds of the  $\text{Tl}_2\text{Se}-\text{In}_2\text{Se}_3-\text{GeSe}_2$  system

Сполука	$T_{\text{пл}}/T_{\text{фп}}$ , К	ПГ, сингонія	Параметри елементарної комірки, нм			Літ.
			<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	
$\text{Tl}_2\text{Se}$	663	<i>P4/ncc</i>	0,852	–	1,268	[17]
$\text{GeSe}_2$	1013	<i>P2<sub>1</sub>/c</i>	0,7016	1,6796	1,1831	[18]
				$\beta = 90,65^\circ$		
$\alpha\text{-In}_2\text{Se}_3$	473	<i>P6<sub>3</sub>/mmc</i>	0,4025	–	1,9235	[19]
$\beta\text{-In}_2\text{Se}_3$	923	<i>R-3m</i>	0,405	–	2,941	[19]
$\gamma\text{-In}_2\text{Se}_3$	1023	<i>P6<sub>1</sub></i>	0,71286	–	1,9381	[20]
$\delta\text{-In}_2\text{Se}_3$	1173	гексагональна	0,4014	–	0,964	[19]

Квазіпотрійну систему  $Tl_2Se-In_2Se_3-GeSe_2$  утворюють квазіподвійні системи  $Tl_2Se-In_2Se_3$ ,  $Tl_2Se-GeSe_2$  та  $In_2Se_3-GeSe_2$ . В системі  $Tl_2Se-In_2Se_3$  у співвідношенні компонентів 1:1 формується сполука  $TlInSe_2$ , яка плавиться конгруентно при 1 023 К. У співвідношенні компонентів 1:5 утворюється сполука складу  $TlIn_5Se_8$  з інконгруентним характером плавлення при 1 029 К. В системі наявні два евтектичні нонваріантні перетворення з координатами: 10,5 мол. %  $In_2Se_3$ , 614 К; 73,5 мол. %  $In_2Se_3$ , 908,7 К [21].  $TlInSe_2$  належить до напівпровідникових сполук з яскраво вираженою шарувато-ланцюговою структурою. Ця сполука характеризується вираженою анізотропією фізичних властивостей, зумовленою тим, що носії заряду в ній можуть вільно рухатися всередині шарів (ланцюгів), а між шарами (ланцюгами) їх рух обмежений через ван-дер-ваальсівську взаємодію та мале перекриття хвильових функцій сусідніх шарів (ланцюгів). Для  $TlInSe_2$  вивчено електричні, фотоелектричні властивості, які є ефективними для використання сполуки в дозиметрії рентгенівського діапазону [22, 23]. В системі  $Tl_2Se-GeSe_2$  утворюються три тернарні фази, які відрізняються характером плавлення:  $Tl_4GeSe_4$  і  $Tl_2GeSe_3$  плавляться конгруентно при 661 К і 706 К, відповідно, а  $Tl_2Ge_2Se_5$  – інконгруентно при 778 К, наявні два евтектичні процеси, які відповідають складам 20 і 35 мол. %  $GeSe_2$  з температурами плавлення 610 і 624 К, відповідно [24]. Система  $GeSe_2-In_2Se_3$  – евтектичного типу (77 мол. %  $GeSe_2$ , 883 К) з утворенням  $\beta$ -,  $\gamma$ - і  $\delta$ -твердих розчинів на основі поліморфних модифікацій  $In_2Se_3$ . Максимальну протяжність має твердий розчин на основі  $\delta-In_2Se_3$  (до 20 мол. %  $GeSe_2$ ) [25]. Згідно з [26], протяжність твердого розчину на основі  $\beta-In_2Se_3$  становить 5 мол. %  $GeSe_2$ . Відомості про кристалохімічні характеристики тернарних сполук подано у табл. 2.

У квазіподвійній системі  $TlInSe_2-GeSe_2$  існують дві тетрарні сполуки з вмістом 50 та 66,7 мол. %  $GeSe_2$ . Сполука  $TlInGe_2Se_6$  конгруентно плавиться при 910 К. Друга сполука,  $TlInGe_4Se_4$ , утворюється за перитектичною реакцією  $L + TlInGe_2Se_6 \leftrightarrow TlInGe_4Se_4$  при 876 К [29]. Сполука  $TlInGe_2Se_6$  кристалізується у власному структурному типі, у тригональній сингонії, просторовій групі  $R3$  з параметрами елементарної комірки  $a = 1,01798(2)$  нм,  $c = 0,92872(3)$  нм [13].

Таблиця 2

Кристаллографічні параметри тернарних сполук системи  $Tl_2Se-In_2Se_3-GeSe_2$ 

Table 2

Crystallographic parameters of ternary compounds of the  $Tl_2Se-In_2Se_3-GeSe_2$  system

Сполука	ПГ	Параметри елементарної комірки, нм			Літ.
		<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	
$TlInSe_2$	<i>I4/mcm</i>	0,8075	–	0,6847	[27]
$TlIn_5Se_8$	<i>C2/m</i>	1,9990	0,39872 $\beta = 101,49^\circ$	0,9618	[28]
$Tl_2Ge_2Se_5$	<i>C2/c</i>	1,5602	1,5549 $\beta = 107,10^\circ$	0,9052	[29]
$Tl_2GeSe_3$	<i>P-1</i>	0,6925	0,6934	0,8771	[29]
		$\alpha = 90,55^\circ, \beta = 111,42^\circ, \gamma = 114,45^\circ$			
$Tl_4GeSe_4$	<i>C2/c</i>	1,16700	0,73170 $\beta = 106,54^\circ$	2,56030	[29]

Для дослідження фазових рівноваг у системі  $\text{Tl}_2\text{Se}-\text{In}_2\text{Se}_3-\text{GeSe}_2$  синтезовано 52 зразки з високочистих простих речовин: талію, германію, індію та селену (вміст основного компонента більший, ніж 99,9 мас. %). Зразки виготовляли їх сплавленням у вакуумованих кварцових ампулах. Синтез проводили в печі шахтного типу. Ампули нагрівали до температури 950 К зі швидкістю 30 К/год. За максимальної температури витримка становила 5 год. Гомогенізаційний відпал зразків, які використовували для побудови ізотермічного перерізу системи  $\text{Tl}_2\text{Se}-\text{In}_2\text{Se}_3-\text{GeSe}_2$ , проводили при 520 К протягом 240 год. Після відпалу ампули зі зразками загартовували до кімнатної температури на повітрі. Дослідження одержаних зразків проводили методом порошкової рентгенівської дифракції. Дифрактограми зразків отримували на дифрактометрі ДРОН 4-13 з використанням  $\text{CuK}\alpha$ -випромінювання, реєстрацію проводили у межах  $10^\circ \leq 2\theta \leq 80^\circ$  з кроком лічильника  $0,05^\circ$  та часом збору інформації 5 с у точці.

За результатами рентгенофазового аналізу сплавів побудовано ізотермічний переріз діаграми стану квазіпотрійної системи  $\text{Tl}_2\text{Se}-\text{In}_2\text{Se}_3-\text{GeSe}_2$  при 520 К (рис. 1).

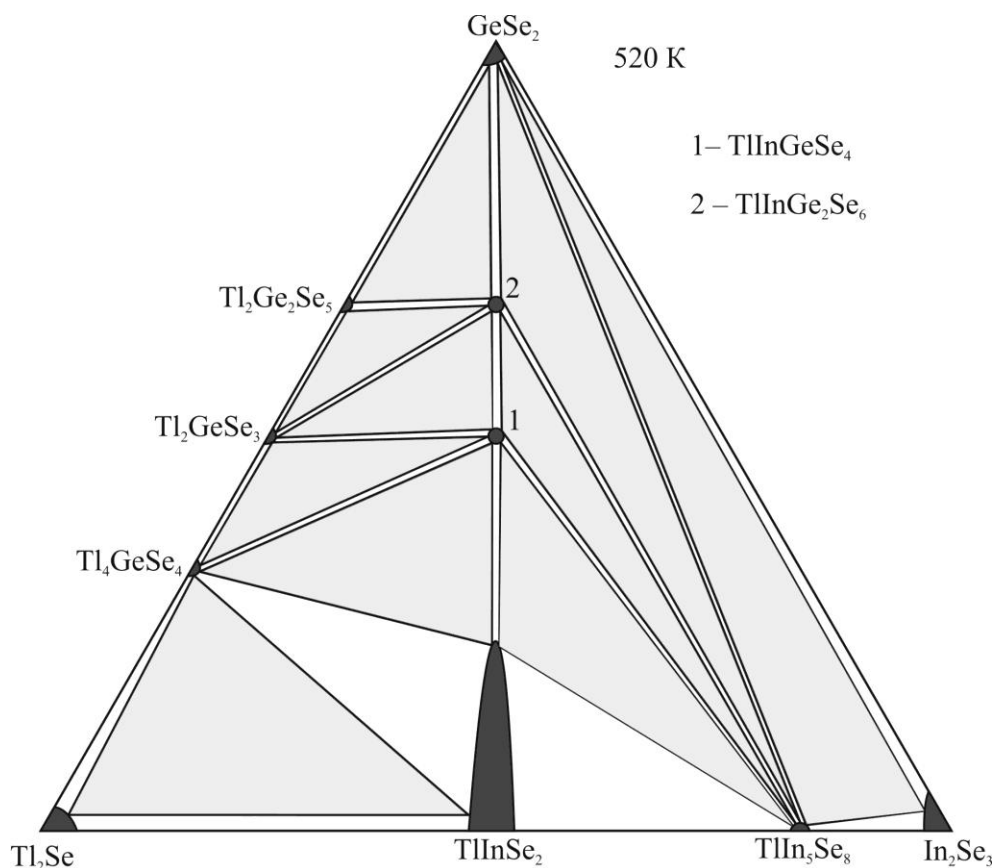


Рис. 1. Ізотермічний переріз діаграми стану системи  $\text{Tl}_2\text{Se}-\text{In}_2\text{Se}_3-\text{GeSe}_2$  при 520 К

Fig. 1. Isothermal section of the  $\text{Tl}_2\text{Se}-\text{In}_2\text{Se}_3-\text{GeSe}_2$  phase diagram at 520 K

В обмежуваних бінарних системах  $Tl_2Se-In_2Se_3$  та  $Tl_2Se-GeSe_2$  за температури відпалу 520 К підтверджено існування тернарних сполук:  $TlInSe_2$ ,  $TlIn_5Se_8$ ,  $Tl_4GeSe_4$ ,  $Tl_2GeSe_3$  і  $Tl_2Ge_2Se_5$ ; в системі  $In_2Se_3-GeSe_2$  сполук не виявлено, що узгоджується з літературними даними. На перерізі  $TlInSe_2-GeSe_2$  підтверджено існування тетрарних сполук  $TlInGeSe_4$  і  $TlInGe_2Se_6$ .

Визначено існування 10 одно-, 19 дво- та 10 трифазних полів. Ізотермічний переріз характеризується незначною розчинністю на основі бінарних ( $Tl_2Se$ ,  $GeSe_2$ ,  $In_2Se_3$ ), тернарних ( $Tl_4GeSe_4$ ,  $Tl_2GeSe_3$ ,  $Tl_2Ge_2Se_5$ ,  $TlIn_5Se_8$ ) та тетрарних ( $TlInGeSe_4$  і  $TlInGe_2Se_6$ ) сполук. Область гомогенності твердого розчину на основі сполуки  $TlInSe_2$  згідно з даними [29] має найбільшу протяжність (до 25 мол. %  $GeSe_2$ ) з квазібінарного перерізу  $TlInSe_2-GeSe_2$ .

У праці досліджено взаємодію компонентів у квазіпотрійній системі  $Tl_2Se-In_2Se_3-GeSe_2$  при 520 К. Побудовано ізотермічний переріз цієї системи та підтверджено існування п'яти тернарних та двох тетрарних сполук. Подальші дослідження стосуватимуться аналізу взаємодії компонентів у квазіпотрійних системах  $Tl_2X-Ga(In)_2X_3-Si(Ge, Sn)X_2$ , де X – S, Se, і виявлення закономірностей у переходах  $Si \rightarrow Ge \rightarrow Sn$  та  $S \rightarrow Se$ .

1. *Olekseyuk I., Gorgut G.* The  $Ag_2S-Ga_2S_3-GeS_2$  system // X Sci.-tech. conf. "Complex oxides, chalcogenides and halcogenides for functional diagnostics". Coll. Abstr. Uzhhorod (Ukraine), 2000. P. 71 (in Ukrainian).
2. *Sachanyuk V., Gorgut G., Atuchin V. et al.* The  $Ag_2S-In_2S_3-Si(Ge)S_2$  systems and crystal structure of quaternary sulfides  $Ag_2In_2Si(Ge)S_6$  // J. Alloys Compd. 2008. Vol. 452. P. 348–358. DOI: [10.1016/j.jallcom.2006.11.043](https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2006.11.043)
3. *Olekseyuk I., Gulyak A., Sysa L., et al.* Crystal chemical properties and preparation of single crystals of  $AgGaSe_2-GeSe_2$   $\gamma$ -solid solutions // J. Alloys Compd. 1996. Vol. 241. P. 187–190. DOI: [10.1016/0925-8388\(96\)02295-5](https://doi.org/10.1016/0925-8388(96)02295-5)
4. *Pobedimskaya E. A., Alimova L. L., Belov N. V., Badikov V. V.* The crystal structure of the Ag-germanogallium sulfide and  $GeS_2$  // Sov. Phys. Doklady. 1981. Vol. 26. P. 259–263 (Transl. from Dokl. Akad. Nauk SSSR. 1981. Vol. 257(3). P. 611–614).
5. *Parasyuk O., Fedorchuk A., Gorgut G. et al.* Crystal growth, electron structure and photo induced optical changes in novel  $Ag_xGa_xGe_{1-x}Se_2$  ( $x = 0.333, 0.250, 0.200, 0.167$ ) crystals // Opt. Mater. 2012. Vol. 35. P. 65–73. DOI: [10.1016/j.optmat.2012.07.002](https://doi.org/10.1016/j.optmat.2012.07.002)
6. *Kim Y., Seo I.-S., Martin S. et al.* Characterization of new infrared nonlinear optical material with high laser damage threshold,  $Li_2Ga_2GeS_6$  // Chem. Mater. 2008. Vol. 20. P. 6048–6052. DOI: [10.1021/cm8007304](https://doi.org/10.1021/cm8007304)
7. *Yin W., Feng K., Hao W. et al.* Synthesis, structure, and properties of  $Li_2In_2MQ_6$  (M = Si, Ge; Q = S, Se): a new series of IR nonlinear optical materials // Inorg. Chem. 2012. Vol. 51. P. 5839–5843. DOI: [10.1021/ic300373z](https://doi.org/10.1021/ic300373z)
8. *Lavrentyev A., Gabrelian B., Vu V., Ananchenko L., et al.* Electronic structure and optical properties of noncentrosymmetric  $LiGaGe_2Se_6$ , a promising nonlinear optical material // Physica B. 2016. Vol. 501. P. 74–83. DOI: [10.1016/j.physb.2016.08.021](https://doi.org/10.1016/j.physb.2016.08.021)
9. *Yohannan J. P., Vidyasagar K.* Syntheses, structural variants and characterization of  $AInM'S_4$  (A = alkali metals, Tl; M' = Ge, Sn) compounds; facile ion-exchange reactions of layered  $NaInSnS_4$  and  $KInSnS_4$  compounds // J. Solid State. Chem. 2016. Vol. 238. P. 291–302. DOI: [10.1016/j.jssc.2016.03.045](https://doi.org/10.1016/j.jssc.2016.03.045)

10. *Li S. F., Liu B. W., Zhang M. J.* et al. Syntheses, structures, and nonlinear optical properties of two sulfides  $\text{Na}_2\text{In}_2\text{MS}_6$  ( $M = \text{Si}, \text{Ge}$ ) // *Inorg. Chem.* 2016. Vol. 55. P. 1480–1485. DOI: [10.1021/acs.inorgchem.5b02211](https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.5b02211)
11. *Yohannan J. P., Vidyasagar K.* Syntheses and structural characterization of non-centrosymmetric  $\text{Na}_2\text{M}_2\text{M}'\text{S}_6$  ( $M, M' = \text{Ga}, \text{In}, \text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}, \text{Zn}, \text{Cd}$ ) sulfides // *J. Solid State. Chem.* 2016. Vol. 238. P. 147–155. DOI: [10.1016/j.jssc.2016.03.026](https://doi.org/10.1016/j.jssc.2016.03.026)
12. *Ward M. D., Pozzi E. A., Van Duyne R. P., Ibers J. A.* Syntheses, structures, and optical properties of the indium/germanium selenides  $\text{Cs}_4\text{In}_8\text{GeSe}_{16}$ ,  $\text{CsInSe}_2$ , and  $\text{CsInGeSe}_4$  // *J. Solid State. Chem.* 2014. Vol. 212. P. 191–196. DOI: [10.1016/j.jssc.2014.01.023](https://doi.org/10.1016/j.jssc.2014.01.023)
13. *Khyzhun O., Parasyuk O., Tsisar O.* et al. New quaternary thallium indium germanium selenide  $\text{TlInGe}_2\text{Se}_6$ : crystal and electronic structure // *J. Solid State. Chem.* 2017. Vol. 254. P. 103–108. DOI: [10.1016/j.jssc.2017.07.014](https://doi.org/10.1016/j.jssc.2017.07.014)
14. *Khyzhun O., Babizhetskyy V., Kityk I.* et al. Thallium indium germanium sulphide ( $\text{TlInGe}_2\text{S}_6$ ) as efficient material for nonlinear optical application // *J. Alloys Compd.* 2018. Vol. 735. P. 1694–1702. DOI: [10.1016/j.jallcom.2017.11.257](https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.11.257)
15. *Parasyuk O., Babizhetskyy V., Khyzhun O.* et al. Novel quaternary  $\text{TlGaSn}_2\text{Se}_6$  single crystal as promising material for laser operated infrared nonlinear optical modulators // *Crystals.* 2017. Vol. 7. P. 341(1–16). DOI: [10.3390/cryst7110341](https://doi.org/10.3390/cryst7110341)
16. *Khyzhun O., Fedorchuk A., Kityk I.*, et al. Electronic structure and laser induced piezoelectricity of a new quaternary compound  $\text{TlInGe}_3\text{S}_8$  // *Mater. Chem. Phys.* 2017. Vol. 204. P. 336–344. DOI: [10.1016/j.matchemphys.2017.10.054](https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2017.10.054)
17. *Stasova M. M.; Vainshtein B. K.* Determination of the structure of  $\text{Tl}_2\text{Se}$  by the electron diffraction method // *Sov. Phys. Crystallogr.* 1958. Vol. 3. P. 140–146. (Transl. from *Kristallografiya.* 1950. Vol. 3(2). P. 141–147).
18. *Dittmar G., Schafer H.* Die Kristallstruktur von Germanium Diselenid // *Acta Cryst. B.* 1976. Vol. 32. P. 2726–2728. DOI: [10.1107/S0567740876008704](https://doi.org/10.1107/S0567740876008704)
19. *Popovic S., Tonejc A., Grzeta-Plencovic B.* et al. Revised and new crystal data for indium selenides // *J. Appl. Crystallogr.* 1979. Vol. 12. P. 416–420. DOI: [10.1107/S0021889879012863](https://doi.org/10.1107/S0021889879012863)
20. *Pfitzner A., Lutz H.* Redetermination of the crystal structure of  $\gamma\text{-In}_2\text{Se}_3$  by twin crystal X-Ray method // *J. Solid State Chem.* 1996. Vol. 124. P. 305–308. DOI: [10.1006/jssc.1996.0241](https://doi.org/10.1006/jssc.1996.0241)
21. *Mucha I.* Phase diagram for the quasi-binary thallium(I) selenide–indium(III) selenide system // *Thermochim. Acta.* 2012. Vol. 550. P. 1–4. DOI: [10.1016/j.tca.2012.09.028](https://doi.org/10.1016/j.tca.2012.09.028)
22. *Badr A., Ashraf I.* Spectral photoelectronic features of  $\text{TlInSe}_2$  single crystals // *Phys. Scripta.* 2012. Vol. 86. P. 035704. DOI: [10.1088/0031-8949/86/03/035704](https://doi.org/10.1088/0031-8949/86/03/035704)
23. *Bakhyshov A., Agaeva M., Darvish A.* Electrical and optical properties of  $\text{TlInSe}_2$  single crystals // *Phys. Status Sol. (b).* 1979. Vol. 91. P. 31–34. DOI: [10.1002/pssb.2220910152](https://doi.org/10.1002/pssb.2220910152)
24. *Glukh O., Sabov M., Barchii I.*, et al. Formation of ternary compounds in the  $\text{Tl}_2\text{Se}$ – $\text{GeSe}_2$  system // *Inorg. Mater.* 2009. Vol. 45. P. 1092–1096. DOI: [10.1134/S0020168509100045](https://doi.org/10.1134/S0020168509100045)
25. *Rustamov P. G., Babaeva B. K.* Study of interaction in the  $\text{In}_2\text{Se}_3$ – $\text{GeSe}_2$  and  $\text{In}_2\text{Se}_3$ – $\text{Ge}$  systems // *Zh. Neorg. Khim.* 1975. Vol. 20. P. 2456–2458 (in Russian).
26. *Krykhovets O. V.* Phase equilibria and crystal chemical characteristics of the solid solutions and intermediate phases in the systems  $\text{Ag}_2\text{Se}$ – $\text{B}^{\text{III}}_2\text{Se}_3$ – $\text{C}^{\text{IV}}\text{Se}_2$  ( $\text{B}^{\text{III}}$  – Ga, In;  $\text{C}^{\text{IV}}$  – Ge, Sn) // Abstract of Candidate's Thesis (Chemical Sciences), Lviv, 1999. 20 p. (in Ukrainian).

27. Müller D., Eulenberger G., Hahn H. Über ternäre thalliumchalkogenide mit thalliumselenidstruktur // *Z. Anorg. Allg. Chem.* 1973. Vol. 398. P. 207–220. DOI: [10.1002/zaac.19733980215](https://doi.org/10.1002/zaac.19733980215)
28. Walther R., Deiseroth H. Crystal structure of thallium pentaindium octaselenide,  $\text{TlIn}_5\text{Se}_8$  // *Z. Kristallogr. NCS.* 1997. Vol. 212. P. 293–293. DOI: [10.1524/ncrs.1997.212.jg.293](https://doi.org/10.1524/ncrs.1997.212.jg.293)
29. Mozolyuk M. Yu. Phase equilibria and properties of phases in the systems  $\text{Tl}_2\text{X}-\text{B}^{\text{II}}\text{X}-\text{D}^{\text{IV}}\text{X}_2$  і  $\text{TlC}^{\text{III}}\text{X}_2-\text{D}^{\text{IV}}\text{X}_2$  ( $\text{B}^{\text{II}}-\text{Hg, Pb}$ ;  $\text{C}^{\text{III}}-\text{Ga, In}$ ;  $\text{D}^{\text{IV}}-\text{Si, Ge, Sn}$ ;  $\text{X}-\text{S, Se}$ ) // Abstract of Candidate's Thesis (Chemical Sciences), Uzhhorod, 2013. 20 p. (in Ukrainian).

### PHASE EQUILIBRIA IN $\text{Tl}_2\text{Se}-\text{In}_2\text{Se}_3-\text{GeSe}_2$ SYSTEM AT 520 K

O. Tsisar<sup>1\*</sup>, L. Piskach<sup>1</sup>, V. Babizhetskyy<sup>2</sup>, V. Levytskyi<sup>2\*</sup>,  
B. Kotur<sup>2</sup>, L. Marushko<sup>1</sup>, I. Olekseyuk<sup>1</sup>, O. Parasyuk<sup>1</sup>

*Lesya Ukrainka Eastern European National University,  
Voli Avenue, 13, 43025 Lutsk, Ukraine  
e-mail: oxana.tsisar@gmail.com;*

*Ivan Franko National University of Lviv,  
Kyryla i Mefodiya Str., 6, 79005 Lviv, Ukraine  
e-mail: v.levycky@gmail.com*

Isothermal section of the quasi-ternary  $\text{Tl}_2\text{Se}-\text{In}_2\text{Se}_3-\text{GeSe}_2$  system at 520 K has been studied by means of X-ray phase analysis. 52 samples have been prepared from high-purity elements: thallium, germanium, indium and selenium, which were co-melted in evacuated quartz-glass ampoules. The synthesis was performed in a shaft-type furnace. The ampoules were heated up to 950 K at a rate of 30 K/h, with 5 h exposure at the maximum temperature. Homogenization annealing of samples was conducted at 520 K for 240 h. After annealing, the ampoules with samples were quenched down to room temperature in air. X-ray diffraction patterns of the samples were recorded with DRON 4-13 diffractometer,  $\text{CuK}\alpha$ -radiation,  $2\theta$  range 10–80°, scan step 0.05°, exposure time 5 s in each point.

Five ternary compounds –  $\text{TlInSe}_2$ ,  $\text{TlIn}_5\text{Se}_8$ ,  $\text{Tl}_4\text{GeSe}_4$ ,  $\text{Tl}_2\text{GeSe}_3$ , and  $\text{Tl}_2\text{Ge}_2\text{Se}_5$  – have been confirmed to occur in the limiting quasi-binary systems  $\text{Tl}_2\text{Se}-\text{In}_2\text{Se}_3$  and  $\text{Tl}_2\text{Se}-\text{GeSe}_2$  at 520 K. No compounds have been found in  $\text{In}_2\text{Se}_3-\text{GeSe}_2$  system, which is consistent with the literature data. On the  $\text{TlInSe}_2-\text{GeSe}_2$  cross-section, the occurrence of two quaternary compounds  $\text{TlInGeSe}_4$  and  $\text{TlInGe}_2\text{Se}_6$  has been confirmed. No new phases were formed at the annealing temperature being stable to room temperature. Positions of 10 single-phase, 19 two-phase and 10 three-phase fields have been identified. The isothermal section is characterized by low solid solubility based on binary ( $\text{Tl}_2\text{Se}$ ,  $\text{GeSe}_2$ ,  $\text{In}_2\text{Se}_3$ ), ternary and quaternary compounds. The homogeneity region of solid solution  $\text{TlIn}_{1-x}\text{Ge}_x\text{Se}_2$  has the largest extent (up to 25 mol. %  $\text{GeSe}_2$ ) along the quasi-binary section  $\text{TlInSe}_2-\text{GeSe}_2$ , which is consistent with the results of earlier studies.

*Keywords:* quasi-ternary system, isothermal section, phase equilibria, crystal structure.

Стаття надійшла до редколегії 31.10.2017  
Прийнята до друку 11.04.2018