



УДК: 546.683+546.48+546.289+661.691

<https://doi.org/10.31713/vt1202610>

**Селезень А.О.** [1; ORCID ID: 0000-0002-1174-7439],  
PhD в галузі хімія, старший викладач,  
**Мороз М.В.** [1; ORCID ID: 0000-0003-1639-4713],  
д.х.н., професор,  
**Піскач Л.В.** [2; ORCID ID: 0009-0002-8119-5534],  
к.х.н., професор

<sup>1</sup> Національний університет водного господарства та природокористування, м. Рівне

<sup>2</sup> Волинський національний університет імені Лесі Українки, м. Луцьк

### ФОРМУВАННЯ КВАЗІБІНАРНИХ ПЕРЕРІЗІВ МІЖ Tl(I), Cd ТА Ge(IV) СЕЛЕНІДАМИ

При вивченні фізико-хімічної взаємодії в системі Tl–Cd–Ge–Se основна увага приділялася квазібінарним перерізам на основі Tl<sub>2</sub>CdGe<sub>3</sub>Se<sub>8</sub> за участю стабільних подвійних і потрійних сполук в межах квазіпотрійної системи Tl<sub>2</sub>Se–CdSe–GeSe<sub>2</sub>, в якій відомо про утворення двох тетрарних сполук: Tl<sub>2</sub>CdGeSe<sub>4</sub> та Tl<sub>2</sub>CdGe<sub>3</sub>Se<sub>8</sub>, що кристалізуються в ПГ *I-42m* та *P2<sub>1</sub>2<sub>1</sub>2<sub>1</sub>*, відповідно. При наявності на обмежуючих квазіподвійних сторонах Tl<sub>2</sub>Se–GeSe<sub>2</sub> та CdSe–GeSe<sub>2</sub> чотирьох тернарних халькогенідних сполук Tl<sub>4</sub>GeSe<sub>4</sub>, Tl<sub>2</sub>GeSe<sub>3</sub>, Tl<sub>2</sub>Ge<sub>2</sub>Se<sub>5</sub> та Cd<sub>4</sub>GeSe<sub>6</sub> і двох тетрарних всередині системи Tl<sub>2</sub>CdGeSe<sub>4</sub>, Tl<sub>2</sub>CdGe<sub>3</sub>Se<sub>8</sub>, з яких перші дві та остання утворюються конгруентно, з'ясовано, що квазіпотрійна система Tl<sub>2</sub>Se–CdSe–GeSe<sub>2</sub> триангулюється п'ятьма перерізами Tl<sub>4</sub>GeSe<sub>4</sub>–CdSe, Tl<sub>2</sub>GeSe<sub>3</sub>–CdSe, Tl<sub>2</sub>GeSe<sub>3</sub>–Tl<sub>2</sub>CdGe<sub>3</sub>Se<sub>8</sub>, Tl<sub>2</sub>CdGe<sub>3</sub>Se<sub>8</sub>–GeSe<sub>2</sub> та Tl<sub>2</sub>CdGe<sub>3</sub>Se<sub>8</sub>–CdSe на п'ять вторинних підсистем: Tl<sub>2</sub>Se–CdSe–Tl<sub>4</sub>GeSe<sub>4</sub>, Tl<sub>4</sub>GeSe<sub>4</sub>–CdSe–Tl<sub>2</sub>GeSe<sub>3</sub>, Tl<sub>2</sub>GeSe<sub>3</sub>–CdSe–Tl<sub>2</sub>CdGe<sub>3</sub>Se<sub>8</sub>, Tl<sub>2</sub>GeSe<sub>3</sub>–Tl<sub>2</sub>CdGe<sub>3</sub>Se<sub>8</sub>–GeSe<sub>2</sub>, CdSe–Tl<sub>2</sub>CdGe<sub>3</sub>Se<sub>8</sub>–GeSe<sub>2</sub>.

**Ключові слова:** триангуляція, фазові рівноваги, квазіпотрійна система, халькогеніди.

**Вступ.** Компонентами квазіпотрійної системи Tl<sub>2</sub>Se–CdSe–GeSe<sub>2</sub> є подвійні сполуки напівпровідникової природи: Tl<sub>2</sub>Se [1, 2], CdSe [3–5] та GeSe<sub>2</sub> [6, 7]. Сполуки Tl<sub>2</sub>Se, CdSe та GeSe<sub>2</sub> мають конгруентний тип плавлення та вузькі області гомогенності [3], тому можуть бути використані в якості компонентів системи Tl<sub>2</sub>Se–CdSe–GeSe<sub>2</sub>.

На обмежувачих квазіподвійних сторонах квазіпотрійної системи  $Tl_2Se-CdSe-GeSe_2$  утворюються тернарні напівпровідникові сполуки  $Tl_4GeSe_4$ ,  $Tl_2GeSe_3$ ,  $Tl_2Ge_2Se_5$ ,  $Cd_4GeSe_6$ , що характеризуються термоелектричними, нелінійно-оптичними та іншими властивостями [8–12]. На основі потрійних сполук, що утворюються у цій системі існують тверді розчини, що дає можливість цілеспрямовано задавати/змінювати параметри цих фаз. Дані про характер фазових рівноваг у системі  $Tl_2Se-CdSe$  приведено в роботах [13, 14]. В роботі [13] описано, що діаграма стану системи  $Tl_2Se-CdSe$  є евтектичного типу. Існування сполуки, що має склад  $Tl_{16}Cd_3Se_{11}$  згідно з дослідженнями авторів [14] не підтвердилося. Для системи  $Tl_2Se-GeSe_2$  згідно [15] характерно утворення трьох тернарних сполук:  $Tl_4GeSe_4$  (конгруентно при 661 K),  $Tl_2GeSe_3$  (конгруентно при 706 K) та  $Tl_2Ge_2Se_5$  (інконгруентно при 778 K). В обмежувачій системі  $CdSe-GeSe_2$  встановлено утворення при 1136 K інконгруентної сполуки  $Cd_4GeSe_6$ , на основі якої існує область гомогенності, що простягається в межах ~ 1 мол. %. Розчинність на основі вихідних сполук лежить в межах 2 мол. %  $CdSe$  та 1 %  $GeSe_2$  [16]. Кристалічна структура тернарних сполук наведена у роботах [17–20]. У системі  $Tl_2Se-CdSe-GeSe_2$  існують дві тетрарні сполуки: інконгруентна  $Tl_2CdGeSe_4$  при еквімолярному складі на перерізі  $Tl_2GeSe_3-CdSe$  [21] та конгруентна  $Tl_2CdGe_3Se_8$  на перерізі  $Tl_2CdSe_2-GeSe_2$  [22].

При дослідженні багатокомпонентних систем із проміжними сполуками: бінарними, тернарними і більш складними на обмежувачих граничних сторонах і в середині системи часто використовують розподіл основного концентраційного трикутника складної базової системи на часткові, вторинні трикутники; тобто поділ на більш прості підсистеми (триангуляцію) [23, 24]. Чим більше число сполук різного складу існує в багатокомпонентній системі, тим більше число вторинних підсистем, на які поділяється основний концентраційний трикутник. Подальше вивчення виявлених підсистем дозволяє встановити характер перебігу хімічних реакцій, які відбуваються.

**Методика експерименту.** Триангуляцію квазіпотрійної системи проводили за методикою описаною у [23, 24].

Синтез досліджуванх сплавів було проведено в муфельній печі МП-60. Для приготування шихти використовували елементарні компоненти: Талій, Кадмій, Германій та Селен. Вміст основного компоненту становив не менше 99,99 мас. %. Приготовлені наважки

поміщали у кварцові трубки та вакуумували до тиску  $10^{-3}$  мм.рт.ст. Максимальна температура синтезу залежно від складу становила від 1170 до 1550 К. Гомогенізуючий відпал досліджуваних сплавів проводили 250 год при температурі 570 К. Далі зразки загартовували у 20 %-му водному розчині NaCl.

**Результати.** В межах концентраційного тетраедра системи Tl–Cd–Ge–Se зображено на рис. 1 розміщення квазіпотрійної системи  $Tl_2Se$ – $CdSe$ – $GeSe_2$  з нанесеними подвійними, потрійними та тетрарними сполуками.

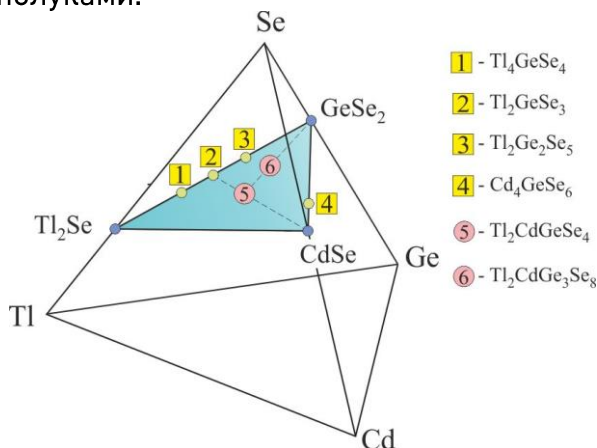


Рис.1. Концентраційний тетраедр системи Tl–Cd–Ge–Se

Кристалографічні параметри сполук квазіпотрійної системи  $Tl_2Se$ – $CdSe$ – $GeSe_2$  наведено в табл. 1.

Таблиця 1.

Кристалічна структура сполук квазіпотрійної системи  $Tl_2Se$ – $CdSe$ – $GeSe_2$

Склад сполуки	ПГ	Параметри комірки
$Tl_2Se$ [3]	$P4/ncc$	$a = 0,852; c = 1,268$ нм
$CdSe$ [3]	$F-43m$	$a = 0,6084$ нм
$CdSe$ [3]	$P6_3mc$	$a = 0,4309; c = 0,7021$ нм
$GeSe_2$ [3]	$P2_1/c$	$a = 0,7016; b = 1,6796; c = 1,183$ нм; $\beta = \circ$
$Tl_4GeSe_4$ [10]	$C2/c$	$a = 1,16700, b = 0,73170, c = 2,56030,$ $\beta = 106.54^\circ$
$Tl_2GeSe_3$ [11]	$P-1$	$a = 0,6925, b = 0,6934, c = 0,8771, \alpha = 90,55^\circ;$ $\beta = 111,42^\circ; \gamma = 114,45^\circ$
$Tl_2Ge_2Se_5$ [12]	$C2/c$	$a = 1,5602, b = 1,5549, c = 0,9052, \beta = 107,10^\circ$

$\text{Cd}_4\text{GeSe}_6$ [13]	$Cc$	$a = 1,2823, b = 0,74090, c = 1.2802, \beta = 109.82(1)^\circ$
$\text{Tl}_2\text{CdGeSe}_4$ [14]	$I-42m$	$a = 0,80145(9); c = 0,67234(9)$ нм
$\text{Tl}_2\text{CdGe}_3\text{Se}_8$ [15]	$P2_12_12_1$	$a = 0,76033(9); b = 1,2072(2); c = 1,7475(2)$ нм

Діаграми стану у потрійних системах, згідно з М. Курнаковим, характеризуються утворенням квазіподвійних перерізів із перевальними точками Ван-Рейна. В той час як вторинні системи описуються існуванням нонваріантних точок, що відповідають потрійним евтектикам. При таких умовах для квазіпотрійної системи властиві такі параметри триангуляції (1):

$$R = S_3 + 3 \cdot S_4, \quad (1)$$

де  $R$  – параметр, що відповідає числу квазіподвійних перерізів,  $S_3$  і  $S_4$  – число проміжних потрійних та тетрарних сполук.

Число вторинних підсистем описується формулою (2):

$$N = E = 1 + S_3 + 2 \cdot S_4, \quad (2)$$

де  $N$  – число вторинних потрійних систем,  $E$  – число потрійних евтектик,  $S_3$  і  $S_4$  – число проміжних потрійних та тетрарних сполук.

На рис. 2 показано усі можливі рівноваги між сполуками у системі  $\text{Tl}_2\text{Se}-\text{CdSe}-\text{GeSe}_2$  (лінії чорного кольору між конгруентними сполуками, оранжевого – за участю інконгруентних сполук).

Так як в обговорюваній квазіпотрійній системі  $\text{Tl}_2\text{Se}-\text{CdSe}-\text{GeSe}_2$  конгруентно утворюються дві тернарні сполуки:  $\text{Tl}_4\text{GeSe}_4$  та  $\text{Tl}_2\text{GeSe}_3$  [15], і одна тетрарна сполука  $\text{Tl}_2\text{CdGe}_3\text{Se}_8$  [21], то число можливих квазіподвійних перерізів згідно (1), становить:

$$R = 2 + 3 \cdot 1 = 5.$$

Тоді, згідно з формулою (2) загальне число вторинних підсистем становить:

$$N = E = 1 + 2 + 2 \cdot 1 = 5.$$

Визначення характеру квазібінарних перерізів, які називають перетинаючими лініями другого порядку, визначають за напрямком реакцій обміну між взаємними вторинними підсистемами. На рис. 3 показано двофазні рівноваги у системі  $\text{Tl}_2\text{Se}-\text{CdSe}-\text{GeSe}_2$  на квазібінарних перерізах з експериментальними точками зразків. Зразки для дослідження (1-5) були синтезовані між конгруентними сполуками по перерізах:  $\text{Tl}_2\text{GeSe}_3-\text{Tl}_2\text{CdGe}_3\text{Se}_8$  (1),  $\text{Tl}_2\text{GeSe}_3-\text{CdSe}$ , що перетинається із  $\text{Tl}_4\text{GeSe}_4-\text{Tl}_2\text{CdGe}_3\text{Se}_8$  (2) та  $\text{Tl}_2\text{Se}-\text{Tl}_2\text{CdGe}_3\text{Se}_8$  (3);  $\text{Tl}_4\text{GeSe}_4-\text{CdSe}$ , що перетинається із  $\text{Tl}_2\text{Se}-\text{Tl}_2\text{CdGe}_3\text{Se}_8$  (4) та  $\text{CdSe}-\text{Tl}_2\text{CdGe}_3\text{Se}_8$  (5). Переріз  $\text{Tl}_2\text{CdGe}_3\text{Se}_8-\text{GeSe}_2$  квазібінарний по замовчуванню.

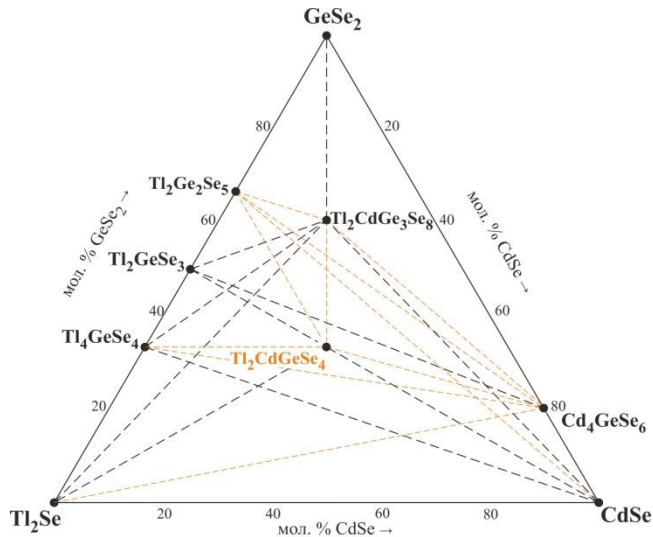


Рис. 2. Можливі триангулюючі перерізи квазіпотрійної системи  $Tl_2Se$ – $CdSe$ – $GeSe_2$

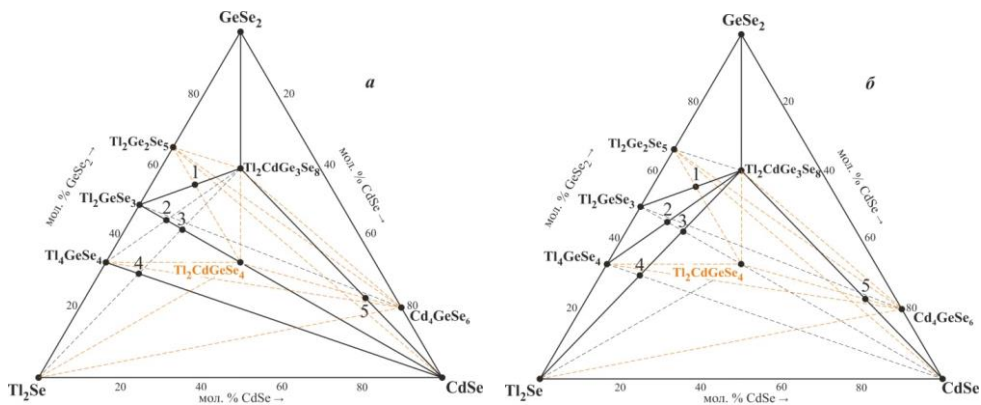


Рис. 3. Схеми триангуляції системи  $Tl_2Se$ – $CdSe$ – $GeSe_2$

Враховуючи вищенаведене, спочатку перевірялися фазові рівноваги для підтвердження квазібінарного характеру перерізів  $Tl_4GeSe_4$ – $CdSe$  та  $Tl_2GeSe_3$ – $CdSe$ . Тоді характер фазових рівноваг матиме вигляд, як показано на рис. 3а. Якщо характер проходження рівноваг буде відмінний від представленого на рис. 3а, тоді можливий інший шлях проходження взаємодії і квазібінарними будуть перерізи зображені на рис. 3б.

Після експериментального дослідження представлених сплавів методом рентгенофазового аналізу підтверджено фізико-хімічну взаємодію згідно першої схеми (3а). В квазіпотрійній системі існують п'ять квазіподвійних перерізів:  $Tl_4GeSe_4$ – $CdSe$ ,  $Tl_2GeSe_3$ – $CdSe$ ,

$Tl_2GeSe_3$ – $Tl_2CdGe_3Se_8$ ,  $Tl_2CdGe_3Se_8$ – $GeSe_2$  та  $Tl_2CdGe_3Se_8$ – $CdSe$ , які поділяють вихідну квазіпотрійну систему на п'ять другорядних підсистем:  $Tl_2Se$ – $CdSe$ – $Tl_4GeSe_4$ ,  $Tl_4GeSe_4$ – $CdSe$ – $Tl_2GeSe_3$ ,  $Tl_2GeSe_3$ – $CdSe$ – $Tl_2CdGe_3Se_8$ ,  $Tl_2GeSe_3$ – $Tl_2CdGe_3Se_8$ – $GeSe_2$ ,  $CdSe$ – $Tl_2CdGe_3Se_8$ – $GeSe_2$ .

**Висновки.** Досліджено триангуляцію квазіпотрійної системи  $Tl_2Se$ – $CdSe$ – $GeSe_2$ . Встановлено існування п'яти квазібінарних перерізів у цій системі, які поділяють квазіпотрійну систему  $Tl_2Se$ – $CdSe$ – $GeSe_2$  на п'ять другорядних підсистем. Утворені відповідні квазіпотрійні підсистеми залежно від характеру проходження фазових рівноваг можуть бути самостійно вивчені у всьому okolí концентрацій.

1. Kasandzhan B. Y., Lobanov A. A., Selyn Yu. Y., Tsurykov A. A. Electrical conductivity and thermo-EMF of thallium chalcogenides of  $Tl_2B^{VI}$  composition in the liquid state. *Inorg. materials*. 1971. Vol. 6. P. 1061–1062.
2. Vasilyev V. P., Minaev V. S., Batyunya L. P. Thermodynamic properties, phase diagrams and glass-formation of thallium chalcogenides. *Chalcogenide Letters*. 2013. Vol. 10, № 11. P. 485–507.
3. Massalski T. B. Binary Alloy Phase Diagrams, 2nd edition. *ASM International*. Metals Park, Ohio.
4. Hankare P. P., Chate P. A., Sathe D. J., Patil A. A. Effect of air annealing on structural, optical, microscopic, electrical properties of cadmium selenide thin films. *J Mater Sci: Mater Electron*. 2009. Vol. 20. P. 776–781 <https://doi.org/10.1007/s10854-008-9801-3>
5. Махній О. В., Сльотов М. М., Фодчук І. М. Структурні та люмінесцентні властивості гетерошарів  $\alpha$ - $CdSe$ . *Науковий вісник Чернівецького університету. Фізика*. 1998. Вип. 29. С. 98–104. [http://nbuv.gov.ua/UJRN/Nvchnufe\\_1998\\_29\\_18](http://nbuv.gov.ua/UJRN/Nvchnufe_1998_29_18)
6. Pollard W. Electronic and optical properties of amorphous  $GeSe_2$ . *Journal of Non-Crystalline Solids*. Vol. 144. 1992. P. 70–75. [https://doi.org/10.1016/S0022-3093\(05\)80384-9](https://doi.org/10.1016/S0022-3093(05)80384-9)
7. Xin He, Weifu Cen, Ping Zou. The Electronic Structure and Optical Properties of  $GeSe_2$ : A First-Principles Study. Vol. 263(1). 2026. e202500383. <https://doi.org/10.1002/pssb.202500383>
8. Peresh, E. Y., Lazarev, V. B., Starosta, V. I. Properties of compounds arising in the  $Tl_2C^{VI}$ - $B_4C_2^{VI}$  systems. *Inorg. materials*. 1986. Vol. 22(12). P. 1697–1971.
9. Quenez P., Gorochov O. Préparation et propriétés de monocristaux de  $Cd_4GeSe_6$ . *Journal of Crystal Growth*. 1974. Vol. 26(1). P. 55–58. [https://doi.org/10.1016/0022-0248\(74\)90199-7](https://doi.org/10.1016/0022-0248(74)90199-7)
10. Kim D.-T., Yu K.-S., Kim Y.-S., Kim J.-E., Park H.-Y., Park H.-L., Kim W.-T. Optical Properties of  $Cd_4GeSe_6$  and  $Cd_4GeSe_6:Co^{2+}$  Single Crystals. *Jpn. J. Appl. Phys.* 1993. Vol. 32(S3). P. 603. <https://doi.org/10.7567/JJAPS.32S3.603>
11. Kovách S., Nemcsics Á., Lábadi Z. et al. Investigation of the Electronic Structure of  $Cd_4GeSe_6$  by Photoelectrochemical and Photoluminescence Methods. *Inorganic Materials*. 2003. Vol. 39. P. 108–112. <https://doi.org/10.1023/A:1022182210088>
- 12.



Turmezei P., Nemcsics Á. Modelling of Cd<sub>4</sub>GeSe<sub>6</sub>–electrolyte junction for solar cell purposes. *Physica status solidi C*. 2003. Vol 1(3). P. 967–969. <https://doi.org/10.1002/pssc.200306260> **13**. Guseinov F. H., Babanly M. B., Kuliev A. A. Phase equilibria and intermolecular interaction in the TlSe (Tl<sub>2</sub>Se)–CdSe systems. *Inorg. materials*. 1981. Vol. 26(1). P. 215–217. **14**. Mucha I., Wiglusz K. Phase studies on the quasi-binary thallium(I) selenide–cadmium selenide system. *Thermochimica Acta*. 2011. Vol. 526(1). P. 107–110. **15**. Глух О. С. Фазові рівноваги та властивості проміжних сполук у системі Tl<sub>2</sub>Se–GeSe<sub>2</sub>–SnSe<sub>2</sub>: автореф. дис. на здобуття наук. ступеня канд. хім. наук: спец. 02.00.01 «Неорганічна хімія». Ужгород, 2007. С. 18. **16**. Олексеюк І. Д., Парасюк О. В., Піскач Л. В. та ін. Квазіпотрійні халькогенідні системи. Т.1. Луцьк: Вежа. ВДУ ім. Лесі Українки. 1999. С. 168. **17**. Glukh O. S., Sabov M. Yu., Barchij I. E., Pavlyuk V. V., Marciniak B. Crystal structure of the Tl<sub>4</sub>GeSe<sub>4</sub>. *Chem. Met. Alloys*. 2009. T. 2. P. 10–14. <https://doi.org/10.30970/cma2.0079> **18**. Eulenberger G. Ternäre Thallium chalcogenide mit Tl<sub>4</sub>Ge<sub>2</sub>S<sub>5</sub>-Struktur. *Monatsh. Chem*. 1982. V. 113. P. 859–867. **19**. Eulenberger G. Tl<sub>4</sub>Ge<sub>4</sub>Se<sub>10</sub>, ein Thallium(1)selenogermanat mit adamantanologem Anion (Ge<sub>4</sub>Se<sub>10</sub>)<sup>(4-)</sup>. *Z. Naturforsch. B*. 1981. Vol. 36. P. 521–523. **20**. Quenez P., Khododad P., Etude du systeme GeSe<sub>2</sub>–CdSe. Identification compose Cd<sub>4</sub>GeSe<sub>6</sub>. *C. r. Acad. Sci. C*. 1969. Vol. 268(26). P. 2294–2297. **21**. Selezen A. O., Olekseyuk I. D., Myronchuk G. L., Smitiukh O. V., Piskach L. V. Synthesis and structure of the new semiconductor compounds Tl<sub>2</sub>B<sup>II</sup>D<sup>IV</sup>X<sup>4</sup> (B<sup>II</sup>– Cd, Hg; D<sup>IV</sup>– Si, Ge; X–Se, Te) and isothermal sections of the Tl<sub>2</sub>Se–CdSe–Ge(Sn)Se<sub>2</sub> systems at 570 K. *Journal of Solid State Chemistry*. 2020. Vol. 289. P. 121422 <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2020.121422>. **22**. Selezen A., Kogut Y., Piskach L., Gulay L. New Quaternary Chalcogenides Tl<sub>2</sub>M<sup>II</sup>M<sup>IV</sup><sub>3</sub>Se<sub>8</sub> and Tl<sub>2</sub>M<sup>II</sup>M<sup>IV</sup>X<sub>4</sub>. *MPDI: Proceedings*. 2020. Vol. 62. P. 3. <https://doi.org/10.3390/proceedings2020062003> **23**. Novoselova A. V. Methods of studying heterogeneous equilibria. *Higher School*. 1980. P. 165. **24**. Барчій І. Є., Переш Є. Ю., Різак В. М., Худолій В. О. Гетерогенні системи. Ужгород: Видавництво «Закарпаття». 2003. С. 212.

## REFERENCES

**1**. Kasandzhan B. Y., Lobanov A. A., Selyn Yu. Y., Tsurykov A. A. Electrical conductivity and thermo-EMF of thallium chalcogenides of Tl<sub>2</sub>B<sup>VI</sup> composition in the liquid state. *Inorg. materials*. 1971. Vol. 6. P. 1061–1062. **2**. Vasilyev V. P., Minaev V. S., Batyunya L. P. Thermodynamic properties, phase diagrams and glass-formation of thallium chalcogenides. *Chalcogenide Letters*. 2013. Vol. 10, № 11. P. 485–507. **3**. Massalski T. B. Binary Alloy Phase Diagrams, 2nd edition. *ASM International*. Metals Park, Ohio. **4**. Hankare P. P., Chate P. A., Sathe D. J., Patil A. A. Effect of air annealing on structural, optical, microscopic, electrical properties of cadmium selenide thin films. *J Mater Sci: Mater Electron*. 2009. Vol. 20. P. 776–781 <https://doi.org/10.1007/s10854-008-9801-3> **5**. Makhnii O.

- V., Slotov M. M., Fodchuk I. M. Strukturni ta liuminescentni vlastyvyosti heteroshariv  $\alpha$ -CdSe. *Naukovyi visnyk Chernivetskoho universytetu. Fyzyka*. 1998. Vyp. 29. S. 98-104. [http://nbuv.gov.ua/UJRN/Nvchnufe\\_1998\\_29\\_18](http://nbuv.gov.ua/UJRN/Nvchnufe_1998_29_18) **6**.
- Pollard W. Electronic and optical properties of amorphous GeSe<sub>2</sub>. *Journal of Non-Crystalline Solids*. Vol. 144. 1992. P. 70-75. [https://doi.org/10.1016/S0022-3093\(05\)80384-9](https://doi.org/10.1016/S0022-3093(05)80384-9) **7**.
- Xin He, Weifu Cen, Ping Zou. The Electronic Structure and Optical Properties of GeSe<sub>2</sub>: A First-Principles Study. Vol. 263(1). 2026. e202500383. <https://doi.org/10.1002/pssb.202500383> **8**.
- Peresh, E. Y., Lazarev, V. B., Starosta, V. I. Properties of compounds arising in the Tl<sub>2</sub>C<sup>VI</sup>-B<sub>4</sub>C<sub>2</sub><sup>VI</sup> systems. *Inorg. materials*. 1986. Vol. 22(12). P. 1697-1971. **9**.
- Quenez P., Gorochov O. Préparation et propriétés de monocristaux de Cd<sub>4</sub>GeSe<sub>6</sub>. *Journal of Crystal Growth*. 1974. Vol. 26(1). P. 55-58. [https://doi.org/10.1016/0022-0248\(74\)90199-7](https://doi.org/10.1016/0022-0248(74)90199-7) **10**.
- Kim D.-T., Yu K.-S., Kim Y.-S., Kim J.-E., Park H.-Y., Park H.-L., Kim W.-T. Optical Properties of Cd<sub>4</sub>GeSe<sub>6</sub> and Cd<sub>4</sub>GeSe<sub>6</sub>:Co<sup>2+</sup> Single Crystals. *Jpn. J. Appl. Phys.* 1993. Vol. 32(S3). P. 603. <https://doi.org/10.7567/JJAPS.32S3.603> **11**.
- Kováč S., Nemcsics Á., Lábadi Z. et al. Investigation of the Electronic Structure of Cd<sub>4</sub>GeSe<sub>6</sub> by Photoelectrochemical and Photoluminescence Methods. *Inorganic Materials*. 2003. Vol. 39. P. 108-112. <https://doi.org/10.1023/A:1022182210088> **12**.
- Turmezei P., Nemcsics Á. Modelling of Cd<sub>4</sub>GeSe<sub>6</sub>-electrolyte junction for solar cell purposes. *Physica status solidi C*. 2003. Vol 1(3). P. 967-969. <https://doi.org/10.1002/pssc.200306260> **13**.
- Guseinov F. H., Babanly M. B., Kuliev A. A. Phase equilibria and intermolecular interaction in the TlSe (Tl<sub>2</sub>Se)-CdSe systems. *Inorg. materials*. 1981. Vol. 26(1). P. 215-217. **14**.
- Mucha I., Wiglusz K. Phase studies on the quasi-binary thallium(I) selenide-cadmium selenide system. *Thermochimica Acta*. 2011. Vol. 526(1). P. 107-110. **15**.
- Hlukh O. S. Fazovi rivnovahy ta vlastyvyosti promizhnykh spoluk u systemi Tl<sub>2</sub>Se-GeSe<sub>2</sub>-SnSe<sub>2</sub> : avtoref. dys. na zdobuttia nauk. stupenia kand. khim. nauk : spets. 02.00.01 «Neorhanichna khimiiia». Uzhhorod, 2007. S. 18. **16**.
- Olekseiuk I. D., Parasiuk O. V., Piskach L. V. ta in. Kvazipotriini khalkohenidni systemy. T.1. Lutsk: Vezha. VDU im. Lesi Ukrainky. 1999. S. 168. **17**.
- Glukh O. S., Sabov M. Yu., Barchij I. E., Pavlyuk V. V., Marciniak B. Crystal structure of the Tl<sub>4</sub>GeSe<sub>4</sub>. *Chem. Met. Alloys*. 2009. T. 2. P. 10-14. <https://doi.org/10.30970/cma2.0079> **18**.
- Eulenberger G. Ternaere Thallium chalkogenide mit Tl<sub>4</sub>Ge<sub>2</sub>S<sub>6</sub>-Struktur. *Monatsh. Chem*. 1982. V. 113. P. 859-867. **19**.
- Eulenberger G. Tl<sub>4</sub>Ge<sub>4</sub>Se<sub>10</sub>, ein Thallium(1)selenogermanat mit adamantanalogem Anion (Ge<sub>4</sub>Se<sub>10</sub>)<sup>(4-)</sup>. *Z. Naturforsch. B*. 1981. Vol. 36. P. 521-523. **20**.
- Quenez P., Khododad P., Etude du systeme GeSe<sub>2</sub>-CdSe. Identification compose Cd<sub>4</sub>GeSe<sub>6</sub>. *C. r. Acad. Sci. C*. 1969. Vol. 268(26). P. 2294-2297. **21**.
- Selezen A. O., Olekseyuk I. D., Myronchuk G. L., Smitiukh O. V., Piskach L. V. Synthesis and structure of the new semiconductor compounds Tl<sub>2</sub>B<sup>II</sup>D<sup>IV</sup>X<sup>4</sup> (B<sup>II</sup>- Cd, Hg; D<sup>IV</sup>- Si, Ge; X- Se, Te) and isothermal sections of the Tl<sub>2</sub>Se-CdSe-Ge(Sn)Se<sub>2</sub> systems at 570 K. *Journal of Solid State Chemistry*. 2020. Vol. 289. P. 121422

<https://doi.org/10.1016/j.jssc.2020.121422>. **22.** Selezen A., Kogut Y., Piskach L., Gulay L. New Quaternary Chalcogenides  $Tl_2M^II M^IV_3Se_8$  and  $Tl_2M^II M^IV X_4$ . *MPDI: Proceedings*. 2020. Vol. 62. P. 3. <https://doi.org/10.3390/proceedings2020062003> **23.** Novoselova A. V. Methods of studying heterogeneous equilibria. *Higher School*. 1980. P. 165. **24.** Barchii I. Ye., Peresh Ye. Yu., Rizak V. M., Khudolii V. O. Heterohenni systemy. Uzhhorod: Vydavnytstvo «Zakarpattia». 2003. S. 212.

---

**Selezen A. O.**, [1; ORCID ID: 0000-0002-1174-7439],

PhD in Chemistry, Senior Lecturer,

**Moroz M. V.**, [1; ORCID ID: 0000-0003-1639-4713],

Doctor of Chemical Sciences, Professor,

**Piskach L. V.** [2; ORCID ID: 0009-0002-8119-5534],

Cand. Sciences, Professor

<sup>1</sup> National University of Water and Environmental Engineering, Rivne<sup>2</sup>  
Lesya Ukrainka Volyn National University, Lutsk

## QUASIBINARY SECTIONS FORMATION BETWEEN Tl(I), Cd, and Ge(IV) SELENIDES

To study the physicochemical interactions in the  $Tl_2Se-CdSe-GeSe_2$  system, the triangulation of this quasi-ternary system was performed. The studied system  $Tl_2Se-CdSe-GeSe_2$  on the limiting quasi-double sides,  $Tl_2Se-GeSe_2$  and  $CdSe-GeSe_2$ , is formed by four ternary chalcogenide compounds  $Tl_4GeSe_4$ ,  $Tl_2GeSe_3$ ,  $Tl_2Ge_2Se_5$ , and  $Cd_4GeSe_6$ , and also by two quaternary compounds,  $Tl_2CdGeSe_4$ , and  $Tl_2CdGe_3Se_8$ , which are formed inside the concentration triangle, of which the first two, ternary, and the last, quaternary, are formed congruently. The presence of five quasi-binary sections  $Tl_4GeSe_4-CdSe$ ,  $Tl_2GeSe_3-CdSe$ ,  $Tl_2GeSe_3-Tl_2CdGe_3Se_8$ ,  $Tl_2CdGe_3Se_8-GeSe_2$ , and  $Tl_2CdGe_3Se_8-CdSe$  was established in this system, according to the results of triangulation. They divide the studied quasi-ternary system  $Tl_2Se-CdSe-GeSe_2$  into five additional secondary subsystems:  $Tl_2Se-CdSe-Tl_4GeSe_4$ ,  $Tl_4GeSe_4-CdSe-Tl_2GeSe_3$ ,  $Tl_2GeSe_3-CdSe-Tl_2CdGe_3Se_8$ ,  $Tl_2GeSe_3-Tl_2CdGe_3Se_8-GeSe_2$ ,  $CdSe-Tl_2CdGe_3Se_8-GeSe_2$ . In this case, quasi-binary sections are formed based on the quaternary congruent  $Tl_2CdGe_3Se_8$  compound, considering stable binary and ternary compounds within the concentration interval of the existence of the quasi-ternary system  $Tl_2Se-CdSe-GeSe_2$ . Additionally, the crystal structure of the new quaternary chalcogenide  $Tl_2CdGe_3Se_8$  was

**calculated using the automated computer crystal-chemistry software package WinCSD. The formation of a new quaternary phase,  $Tl_2CdGe_3Se_8$ , which crystallizes in the rhombic crystal lattice, SG  $P2_12_12_1$ , was established in this system. Additionally, in this system, the formation of another quaternary compound,  $Tl_2CdGeSe_4$ , which crystallizes in the tetragonal system, SG  $I-42m$ , is known.**

**Keywords:** triangulation, phase equilibria, quasiternary system, chalcogenides.

---

Отримано: 18 січня 2026 року  
Прорецензовано: 11 березня 2026 року  
Прийнято до друку: 27 березня 2026 року