



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

¹ Національний університет водного господарства та природокористування, м. Рівне

² 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 Tl₂CdGe₃Se₈ за участю стабільних подвійних і потрійних сполук в межах квазіпотрійної системи Tl₂Se–CdSe–GeSe₂, в якій відомо про утворення двох тетрарних сполук: Tl₂CdGeSe₄ та Tl₂CdGe₃Se₈, що кристалізуються в ПГ *I-42m* та *P2₁2₁2₁*, відповідно. При наявності на обмежуючих квазіподвійних сторонах Tl₂Se–GeSe₂ та CdSe–GeSe₂ чотирьох тернарних халькогенідних сполук Tl₄GeSe₄, Tl₂GeSe₃, Tl₂Ge₂Se₅ та Cd₄GeSe₆ і двох тетрарних всередині системи Tl₂CdGeSe₄, Tl₂CdGe₃Se₈, з яких перші дві та остання утворюються конгруентно, з'ясовано, що квазіпотрійна система Tl₂Se–CdSe–GeSe₂ триангулюється п'ятьма перерізами Tl₄GeSe₄–CdSe, Tl₂GeSe₃–CdSe, Tl₂GeSe₃–Tl₂CdGe₃Se₈, Tl₂CdGe₃Se₈–GeSe₂ та Tl₂CdGe₃Se₈–CdSe на п'ять вторинних підсистем: Tl₂Se–CdSe–Tl₄GeSe₄, Tl₄GeSe₄–CdSe–Tl₂GeSe₃, Tl₂GeSe₃–CdSe–Tl₂CdGe₃Se₈, Tl₂GeSe₃–Tl₂CdGe₃Se₈–GeSe₂, CdSe–Tl₂CdGe₃Se₈–GeSe₂.

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

Вступ. Компонентами квазіпотрійної системи Tl₂Se–CdSe–GeSe₂ є подвійні сполуки напівпровідникової природи: Tl₂Se [1, 2], CdSe [3–5] та GeSe₂ [6, 7]. Сполуки Tl₂Se, CdSe та GeSe₂ мають конгруентний тип плавлення та вузькі області гомогенності [3], тому можуть бути використані в якості компонентів системи Tl₂Se–CdSe–GeSe₂.

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.

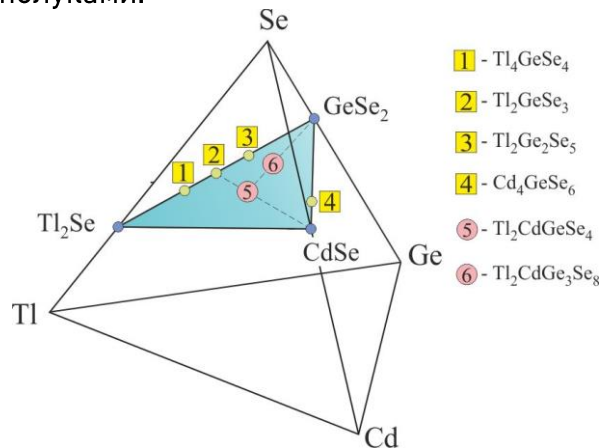


Рис.1. Концентраційний тетраедр системи Tl–Cd–Ge–Se

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]	$C2/c$	$a = 1,5602, b = 1,5549, c = 0,9052, \beta = 107,10^\circ$

Cd_4GeSe_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: Tl_4GeSe_4 та Tl_2GeSe_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.

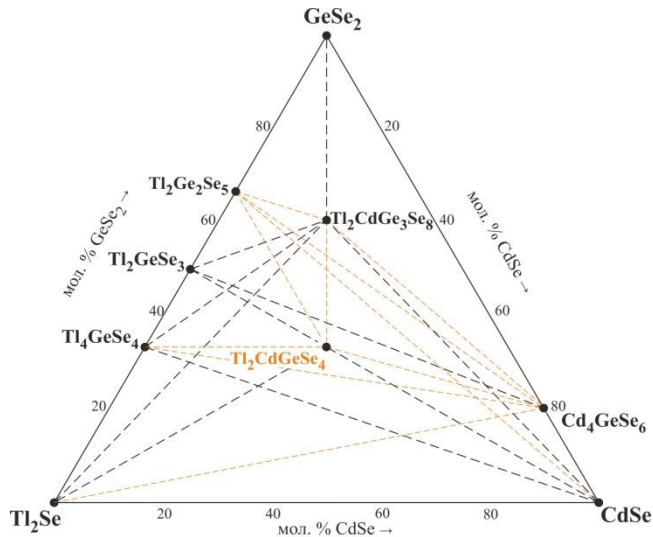


Рис. 2. Можливі триангулюючі перерізи квазіпотрійної системи Tl_2Se – $CdSe$ – $GeSe_2$

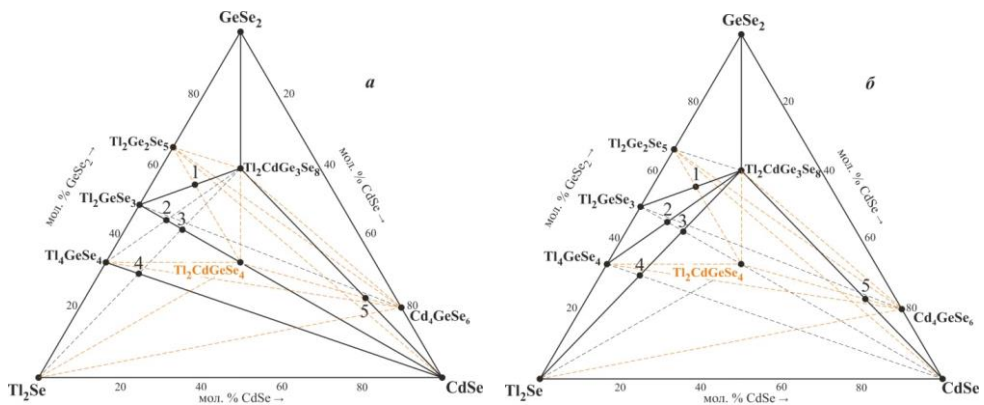


Рис. 3. Схеми триангуляції системи Tl_2Se – $CdSe$ – $GeSe_2$

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 α - $CdSe$. *Науковий вісник Чернівецького університету. Фізика*. 1998. Вип. 29. С. 98–104. 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_4GeSe_6 -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_2Se)- 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_2Se - GeSe_2 - SnSe_2 : 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_4GeSe_4 *Chem. Met. Alloys*. 2009. T. 2. P. 10-14. <https://doi.org/10.30970/cma2.0079> **18**. Eulenberger G. Ternäre Thallium chalcogenide mit $\text{Tl}_4\text{Ge}_2\text{S}_5$ -Struktur. *Monatsh. Chem*. 1982. V. 113. P. 859-867. **19**. Eulenberger G. $\text{Tl}_4\text{Ge}_4\text{Se}_{10}$, ein Thallium(1)selenogermanat mit adamantanologem Anion ($\text{Ge}_4\text{Se}_{10}$)⁽⁴⁻⁾. *Z. Naturforsch. B*. 1981. Vol. 36. P. 521-523. **20**. Quenez P., Khododad P., Etude du systeme GeSe_2 - CdSe . Identification compose Cd_4GeSe_6 . *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 $\text{Tl}_2\text{B}^{\text{II}}\text{D}^{\text{IV}}\text{X}_4$ (B^{II} - Cd, Hg; D^{IV} - Si, Ge; X-Se, Te) and isothermal sections of the Tl_2Se - CdSe - $\text{Ge}(\text{Sn})\text{Se}_2$ 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 $\text{Tl}_2\text{M}^{\text{II}}\text{M}^{\text{IV}}_3\text{Se}_8$ and $\text{Tl}_2\text{M}^{\text{II}}\text{M}^{\text{IV}}\text{X}_4$. *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**. 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 $\text{Tl}_2\text{B}^{\text{VI}}$ 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**. Makhnii O.

- V., Slotov M. M., Fodchuk I. M. Strukturni ta liuminescentni vlastyvoli heteroshariv α -CdSe. *Naukovyi visnyk Chernivetskoho universytetu. Fyzyka*. 1998. Vyp. 29. S. 98-104. http://nbuv.gov.ua/UJRN/Nvchnufe_1998_29_18 **6**.
- Pollard W. Electronic and optical properties of amorphous GeSe₂. *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 GeSe₂: 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 Tl₂C^{VI}-B₄C₂^{VI} systems. *Inorg. materials*. 1986. Vol. 22(12). P. 1697-1971. **9**.
- Quenez P., Gorochov O. Préparation et propriétés de monocristaux de Cd₄GeSe₆. *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 Cd₄GeSe₆ and Cd₄GeSe₆:Co²⁺ 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 Cd₄GeSe₆ 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 Cd₄GeSe₆-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 (Tl₂Se)-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 vlastyvoli promizhnykh spoluk u systemi Tl₂Se-GeSe₂-SnSe₂ : avtoref. dys. na zdobuttia nauk. stupenia kand. khim. nauk : spets. 02.00.01 «Neorhanichna khimiia». 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 Tl₄GeSe₄. *Chem. Met. Alloys*. 2009. T. 2. P. 10-14. <https://doi.org/10.30970/cma2.0079> **18**.
- Eulenberger G. Ternaere Thallium chalkogenide mit Tl₄Ge₂S₆-Struktur. *Monatsh. Chem*. 1982. V. 113. P. 859-867. **19**.
- Eulenberger G. Tl₄Ge₄Se₁₀, ein Thallium(1)selenogermanat mit adamantanologem Anion (Ge₄Se₁₀)⁽⁴⁻⁾. *Z. Naturforsch. B*. 1981. Vol. 36. P. 521-523. **20**.
- Quenez P., Khododad P., Etude du systeme GeSe₂-CdSe. Identification compose Cd₄GeSe₆. *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 Tl₂B^{II}D^{IV}X⁴ (B^{II}- Cd, Hg; D^{IV}- Si, Ge; X- Se, Te) and isothermal sections of the Tl₂Se-CdSe-Ge(Sn)Se₂ 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

¹ National University of Water and Environmental Engineering, Rivne²
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



© 2026 [Selezen A. O., Moroz M. V., Piskach L. V.]. Licensee [NUWEE]. This article is an open access article distributed under the terms and conditions of the Creative Commons Attribution-NonCommercial (CC BY-NC) license (creativecommons.org).