

УДК 546.41'651'824

Ю.О. Тітов, М.С. Слободяник, В.В. Чумак

УМОВИ ІЗОВАЛЕНТНОГО ЗАМІЩЕННЯ АТОМІВ РЗЕ
В П'ЯТИШАРОВІЙ ПЕРОВСКІТОПОДІБНІЙ СТРУКТУРІ $\text{CaLn}_4\text{Ti}_5\text{O}_{17}$

Методами рентгенографії (рентгенофазовий аналіз, аналіз залежностей ($a, b, c, V_{\text{ел.ком}} = f(\text{складу})$) визначені умови ізовалентного заміщення атомів РЗЕ в шаруватій перовскітоподібній структурі (ШПС) $\text{CaLn}_4\text{Ti}_5\text{O}_{17}$ по типу $\text{CaLn}_{4-x}\text{Ln}_x^{\text{I}}\text{Ti}_5\text{O}_{17}$ ($\text{Ln} = \text{La, Pr, Nd}$, $\text{Ln}^{\text{I}} = \text{Pr, Nd, Sm, Gd, Dy, Yb}$). Показано, що "дорощування" перовскітом CaTiO_3 п'ятого шару октаєдрів TiO_6 у перовскітоподібних блоках $\text{Ln}_4\text{Ti}_4\text{O}_{14}$ ($\text{Ln} = \text{La—Nd}$) зменшує стабільність ШПС.

Підвищений інтерес до гомологічного ряду сполук типу $\text{A}_n\text{B}_n\text{O}_{3n+2}$ з шаруватою перовскітоподібною структурою (ШПС) обумовлений наявністю у них комплексу цінних електрофізичних і оптичних властивостей [1].

Число відомих на сьогодні п'ятишарових ($n=5$) сполук типу $\text{A}_n\text{B}_n\text{O}_{3n+2}$ із ШПС доволі обмежене і включає титанати і ніобати складу $\text{A}^{\text{II}}\text{Ln}_4\text{Ti}_5\text{O}_{17}$ ($\text{A}^{\text{II}} = \text{Ca, Sr, Pb, Cd}$, $\text{Ln} = \text{La, Pr, Nd}$), $\text{NaA}^{\text{II}}_4\text{Nb}_5\text{O}_{17}$ ($\text{A}^{\text{II}} = \text{Ca, Sr}$), $\text{A}^{\text{II}}_5\text{TiNb}_4\text{O}_{17}$ ($\text{A}^{\text{II}} = \text{Ca, Sr}$), $\text{Ln}_5\text{Ti}_4\text{B}^{\text{III}}\text{O}_{17}$ ($\text{Ln} = \text{La, Pr, Nd}$, $\text{B}^{\text{III}} = \text{Fe, Ga, Cr, Al}$) [1—8]. Їх нечисельність суттєво ускладнює вирішення задачі направленої пошуку і створення нових функціональних матеріалів із заданими властивостями на основі зазначених сполук і обумовлює актуальність досліджень, направлених на одержання нових п'ятишарових представників цього ряду сполук.

Одним із можливих шляхів збільшення числа представників гомологічного ряду $\text{A}_n\text{B}_n\text{O}_{3n+2}$ є ізоморфне заміщення атомів у різних кристалографічних позиціях їх ШПС. На відміну від тонкоблочних ($n=2, 4$) представників сполук типу $\text{A}_n\text{B}_n\text{O}_{3n+2}$ дані про можливість і умови ізоморфного заміщення атомів як в А-, так і в В-позиціях ШПС сполук типу $\text{A}_n\text{B}_n\text{O}_{3n+2}$ з $n \geq 5$ у літературі відсутні.

Мета даної роботи — дослідження можливості і умов ізовалентного заміщення атомів РЗЕ в п'ятишаровій ШПС $\text{CaLn}_4\text{Ti}_5\text{O}_{17}$ по типу $\text{CaLn}_{4-x}\text{Ln}_x^{\text{I}}\text{Ti}_5\text{O}_{17}$ ($\text{Ln} = \text{La, Pr, Nd}$, $\text{Ln}^{\text{I}} = \text{Pr, Nd, Sm, Gd, Dy, Yb}$).

Полікристалічні зразки $\text{CaLn}_{4-x}\text{Ln}_x^{\text{I}}\text{Ti}_5\text{O}_{17}$ синтезували шляхом термообробки (1670 К, 2 год) сумісноосаджених гідроксикарбонатів. В якості ви-

хідних використовували водні розчини солей $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3$ ($\text{Ln} = \text{La, Pr, Sm, Gd, Dy, Yb}$), NdCl_3 марок х.ч., TiCl_4 — ч. Осадження проводили у водному буферному розчині $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} + (\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ з $\text{pH} \approx 9$. Рентгенографічні дослідження виконані на приладі ДРОН-3 ($\text{CuK}\alpha$ -випромінювання з Ni-фільтром).

Рентгенофазовий аналіз одержаних зразків показав, що в досліджуваних системах $\text{CaLn}_{4-x}\text{Ln}_x^{\text{I}}\text{Ti}_5\text{O}_{17}$ утворюються два типи фазових областей: область фаз із ШПС та багатофазна область, яка складається в основному з фаз із ШПС та фаз із структурою типу пірохлору.

Дифрактограми $\text{CaLa}_{4-x}\text{Ln}_x^{\text{I}}\text{Ti}_5\text{O}_{17}$ ($\text{Ln}^{\text{I}} = \text{Sm, Gd, Dy, Yb}$) з ШПС подібні таким для $\text{CaLa}_4\text{Ti}_5\text{O}_{17}$ і також проіндексовані методом Іто у ромбічній сингонії. На них присутні такі типи рефлексів: hkl та $0kl$ — будь-які, $h0l$ із $h+1=2n$, $hk0$ із $h+k=2n$ і $h00$, $0k0$, $00l$ із $h, k, l=2n$. Зафіксований закон погасання вказує на належність ШПС вищезазначених фаз $\text{CaLa}_{4-x}\text{Ln}_x^{\text{I}}\text{Ti}_5\text{O}_{17}$ до однієї з можливих просторових груп: центросиметричної $Pmnn$ або до полярної просторової групи $P2nn$.

Результати індексування дифрактограм сполук $\text{CaPr}_4\text{Ti}_5\text{O}_{17}$ та $\text{CaNd}_4\text{Ti}_5\text{O}_{17}$ та фаз $\text{CaLn}_{4-x}\text{Ln}_x^{\text{I}}\text{Ti}_5\text{O}_{17}$ ($\text{Ln} = \text{Pr, Nd}$, $\text{Ln}^{\text{I}} = \text{Nd, Sm, Gd, Dy, Yb}$) показали, що на відміну від ромбічного $\text{CaLa}_4\text{Ti}_5\text{O}_{17}$ їх ШПС належить до моноклінної сингонії, а систематика погасань відбиттів на дифрактограмах цих сполук та фаз на їх основі (наявність відбиттів з hkl , $0kl$, $h0l$ — будь-якими, $hk0$, $0k0$ із $k=2n$, $00l$ із $l=2n$) відповідає центросиметричній моноклінній просторовій групі $P2_1/b$.

У таблиці наведені величини меж ізоморфного заміщення та мінімальні значення $R_{\text{АХІІ}}/R_{\text{ТіVІ}}$

© Ю.О. Тітов, М.С. Слободяник, В.В. Чумак, 2006

Величини меж ізоморфного заміщення і значення $R_{A_{XII}}/R_{Ti_{VI}}$ для фаз $CaLn_{4-x}Ln^I_xTi_5O_{17}$ і $Ln_{4-x}Ln^I_xTi_4O_{14}$ [9] з ШПС

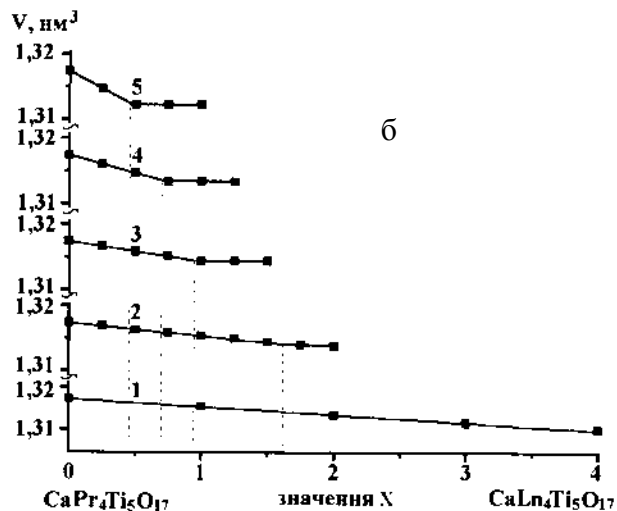
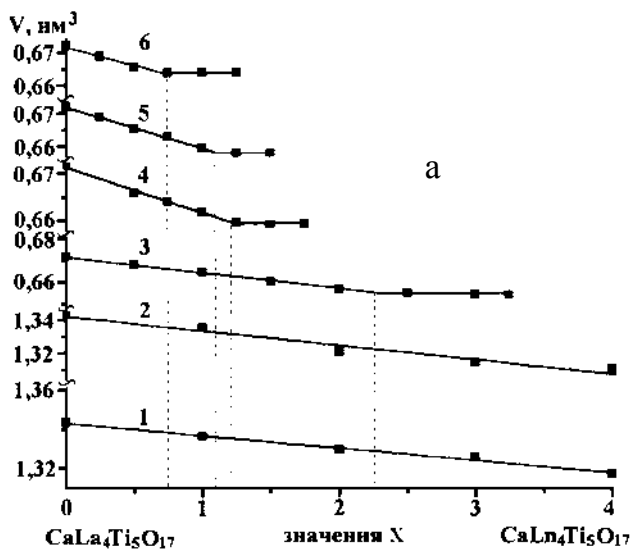
Ln	Ln ^I	CaLn _{4-x} Ln ^I _x Ti ₅ O ₁₇			Ln _{4-x} Ln ^I _x Ti ₄ O ₁₄ [9]		
		X	Інтервал значень $R_{A_{XII}}/R_{Ti_{VI}}$	Мінімальне значення $R_{A_{XII}}/R_{Ti_{VI}}$	X	Мінімальне значення $R_{A_{XII}}/R_{Ti_{VI}}$	
La	—	X=0	2.02	2.02	X=0	2.03	
	Pr	0 ≤ X ≤ 4	1.98 ≤ $R_{A_{XII}}/R_{Ti_{VI}}$ ≤ 2.02	—	0 ≤ X ≤ 4	—	
	Nd	0 ≤ X ≤ 4	1.92 ≤ $R_{A_{XII}}/R_{Ti_{VI}}$ ≤ 2.02	—	0 ≤ X ≤ 4	—	
	Sm	0 ≤ X ≤ 2.25	1.95 ≤ $R_{A_{XII}}/R_{Ti_{VI}}$ ≤ 2.02	1.96(1)	0 ≤ X ≤ 2.8	1.92(1)	
	Eu	—	—	—	0 ≤ X ≤ 2.4	”	
	Gd	0 ≤ X ≤ 1.2	1.97 ≤ $R_{A_{XII}}/R_{Ti_{VI}}$ ≤ 2.02	”	0 ≤ X ≤ 2.0	”	
	Dy	0 ≤ X ≤ 1.1	1.97 ≤ $R_{A_{XII}}/R_{Ti_{VI}}$ ≤ 2.02	”	—	—	
	Yb	0 ≤ X ≤ 0.75	1.97 ≤ $R_{A_{XII}}/R_{Ti_{VI}}$ ≤ 2.02	”	—	—	
	Lu	—	—	—	0 ≤ X ≤ 1.2	—	
	Pr	—	X=0	1.98	1.98	X=0	1.97
Nd		0 ≤ X ≤ 4	1.92 ≤ $R_{A_{XII}}/R_{Ti_{VI}}$ ≤ 1.98	—	0 ≤ X ≤ 4	—	
Sm		0 ≤ X ≤ 1.6	1.94 ≤ $R_{A_{XII}}/R_{Ti_{VI}}$ ≤ 1.98	1.95(1)	0 ≤ X ≤ 2.4	1.92(1)	
Eu		—	—	—	0 ≤ X ≤ 2.0	”	
Gd		0 ≤ X ≤ 0.94	1.95 ≤ $R_{A_{XII}}/R_{Ti_{VI}}$ ≤ 1.98	”	0 ≤ X ≤ 1.4	”	
Dy		0 ≤ X ≤ 0.7	1.95 ≤ $R_{A_{XII}}/R_{Ti_{VI}}$ ≤ 1.98	”	0 ≤ X ≤ 1.2	”	
Yb		0 ≤ X ≤ 0.45	1.95 ≤ $R_{A_{XII}}/R_{Ti_{VI}}$ ≤ 1.98	”	—	—	
Lu		—	—	—	0 ≤ X ≤ 0.6	”	
Nd		—	X=0	1.92	1.92	X=0	1.905
		Sm	0 ≤ X ≤ 0.75	$R_{A_{XII}}/R_{Ti_{VI}} = 1.92$	1.92(1)	0 ≤ X ≤ 2.2	1.880(5)
	Gd	0 ≤ X ≤ 0.5	$R_{A_{XII}}/R_{Ti_{VI}} = 1.92$	”	—	—	
	Tb	—	—	—	0 ≤ X ≤ 1.2	”	
	Dy	0 ≤ X ≤ 0.5	$R_{A_{XII}}/R_{Ti_{VI}} = 1.92$	”	—	—	
	Yb	0 ≤ X ≤ 0.25	$R_{A_{XII}}/R_{Ti_{VI}} = 1.92$	”	0 ≤ X ≤ 0.6	”	
	Lu	—	—	—	—	—	

П р и м і т к а. Використана система кристалічних йонних радіусів [10].

для фаз $CaLn_{4-x}Ln^I_xTi_5O_{17}$ з ШПС, які визначені за результатами рентгенофазового аналізу та уточнені із залежностей $V_{ел.ком} = f(x)$. Оскільки обидві (ромбічна і моноклинна) установки п'ятишарових сполук типу $A_nB_nO_{3n+2}$ є взаємозв'язаними ($a_M = 2a_P$, $b_M = b_P/\sin\gamma$, $c_M = c_P$), аналіз залежностей $V_{ел.ком} = f(x)$ в системах $CaLa_{4-x}Ln^I_xTi_5O_{17}$ ($Ln^I = Pr, Nd$) здійснений з використанням єдиної моноклинної (пр. гр. $P2_1/b$) установки всіх зразків. Лінійний характер зміни періодів та об'ємів елементарних комірок фаз $CaLn_{4-x}Ln^I_xTi_5O_{17}$ з п'ятишаровою ШПС (ри-

сунок) дає підстави розглядати їх як ряди твердих розчинів, неперервні в системах $CaLn_{4-x}Ln^I_xTi_5O_{17}$ ($Ln = La, Pr, Nd$, $Ln^I = Pr, Nd$) та обмежені в системах $CaLn_{4-x}Ln^I_xTi_5O_{17}$ ($Ln = La, Pr, Nd$, $Ln^I = Sm, Gd, Dy, Yb$).

Аналіз одержаних результатів показав, що розміри областей твердих розчинів $CaLn_{4-x}Ln^I_xTi_5O_{17}$ з ШПС визначаються співвідношенням йонних радіусів атомів А-позиції і Ті. Так, максимальний ступінь заміщення (x) зменшується з ростом порядкового номеру Ln ($La-Ln^I > Pr-Ln^I > Nd-Ln^I$) і обернено пропорційний різниці



Залежності об'ємів елементарних ромбічних комірок $\text{CaLa}_{4-x}\text{Ln}_x\text{Ti}_5\text{O}_{17}$ (а) (1 — $\text{Ln}^{\text{I}} = \text{Pr}$, 2 — $\text{Ln}^{\text{I}} = \text{Nd}$, 3 — $\text{Ln}^{\text{I}} = \text{Sm}$, 4 — $\text{Ln}^{\text{I}} = \text{Gd}$, 5 — $\text{Ln}^{\text{I}} = \text{Dy}$, 6 — $\text{Ln}^{\text{I}} = \text{Yb}$) та моноклінних комірок $\text{CaPr}_{4-x}\text{Ln}_x\text{Ti}_5\text{O}_{17}$ (б) (1 — $\text{Ln}^{\text{I}} = \text{Nd}$, 2 — $\text{Ln}^{\text{I}} = \text{Sm}$, 3 — $\text{Ln}^{\text{I}} = \text{Gd}$, 4 — $\text{Ln}^{\text{I}} = \text{Dy}$, 5 — $\text{Ln}^{\text{I}} = \text{Yb}$) від складу (значення x).

у величинах кристалічних йонних радіусів Ln (La, Pr, Nd) і Ln^{I} (Sm—Yb) (таблиця). Мінімальна величина $\bar{R}_{\text{A}_{\text{XII}}}/R_{\text{Ti}_{\text{VI}}}$ для фаз $\text{CaLn}_{4-x}\text{Ln}_x\text{Ti}_5\text{O}_{17}$ з ШПС не залежить від типу атомів Ln^{I} і становить 1.95(1)—1.96(1) для Ln = La та Pr, а для фаз $\text{CaNd}_{4-x}\text{Ln}_x\text{Ti}_5\text{O}_{17}$ значення величин $\bar{R}_{\text{A}_{\text{XII}}}/R_{\text{Ti}_{\text{VI}}}$ практично не змінюються і дорівнюють 1.92(1) (таблиця). Необхідно відзначити, що наявність двох різних мінімальних значень $\bar{R}_{\text{A}_{\text{XII}}}/R_{\text{Ti}_{\text{VI}}}$ (одне для Ln = La, Pr, інше для Ln = Nd), які не перекриваються одне з одним, зафіксовано раніше також і для чотиришарових фаз $\text{Ln}_{4-x}\text{Ln}_x\text{Ti}_4\text{O}_{14}$ [9].

Слід також детальніше розглянути досить суттєве зменшення меж ізвалентного заміщення атомів РЗЕ в ШПС при переході від $\text{CaLa}_4\text{Ti}_5\text{O}_{17}$ до $\text{CaNd}_4\text{Ti}_5\text{O}_{17}$ (таблиця). Так, для фаз $\text{CaNd}_{4-x}\text{Sm}_x\text{Ti}_5\text{O}_{17}$ межа існування ШПС $x \leq 0.75$, що в три рази менше відповідного значення для $\text{CaLa}_{4-x}\text{Sm}_x\text{Ti}_5\text{O}_{17}$ ($x \leq 2.25$), хоча відносна різниця у величинах кристалічних йонних радіусів неодиму і самарію складає лише 2.1 % і значно менша відповідної величини для пари лантан—самарій (8 %). Відсутність повного ізоморфізму для $\text{CaLn}_{4-x}\text{Ln}_x\text{Ti}_5\text{O}_{17}$ при величинах $\Delta R < 15\%$ і дуже близьких інших характеристиках (тип хімічного зв'язку, поляризаційні властивості, потенціал іонізації) йонів РЗЕ дає підстави для припущення, що причиною вказаного явища є структурний фактор. Найвірогідніше, в ШПС

фаз $\text{CaLn}_{4-x}\text{Ln}_x\text{Ti}_5\text{O}_{17}$ має місце нестатистичний розподіл атомів Ln і Ln^{I} . Одержані результати вказують також на неможливість одержання індивідуальних п'ятишарових сполук $\text{CaLn}_4\text{Ti}_5\text{O}_{17}$ з Ln = Sm—Lu, оскільки для них величини співвідношення $\bar{R}_{\text{A}_{\text{XII}}}/R_{\text{Ti}_{\text{VI}}}$ менші мінімально можливого значення для $\text{CaLn}_{4-x}\text{Ln}_x\text{Ti}_5\text{O}_{17}$ з ШПС (1.92(1)).

Величина ізоморфної ємності є одним із факторів, на підставі яких можна судити про стабільність структури. Згідно з роботою [9], серед сполук типу $\text{A}_n\text{B}_n\text{O}_{3n+2}$ з $n \leq 4$ найбільш стабільну ШПС (з максимальною ізоморфною ємністю) мають сполуки типу $\text{A}_4\text{B}_4\text{O}_{14}$, перовскітоподібні блоки яких містять чотири шари октаєдрів VO_6 , два з яких є внутрішніми, найменш деформованими. Суттєво менша стабільність дво- і тришарової ШПС сполук типу $\text{A}_n\text{B}_n\text{O}_{3n+2}$ обумовлена, очевидно, відсутністю внутрішніх, власне "перовскітних", шарів октаєдрів VO_6 при $n=2$ та значною напруженістю єдиного внутрішнього шару октаєдрів VO_6 у тришаровій ШПС сполук типу $\text{A}_3\text{B}_3\text{O}_{11}$ [9].

Аналіз одержаних даних про межі ізвалентного заміщення атомів РЗЕ в п'ятишаровій ШПС $\text{CaLn}_4\text{Ti}_5\text{O}_{17}$ по типу $\text{CaLn}_{4-x}\text{Ln}_x\text{Ti}_5\text{O}_{17}$ (Ln = La, Pr, Nd, $\text{Ln}^{\text{I}} = \text{Pr}$, Nd, Sm, Gd, Dy, Yb) показав, що її ізоморфна ємність значно менша в порівнянні з ізоморфною ємністю чотиришарової ШПС сполук $\text{Ln}_4\text{Ti}_4\text{O}_{14}$ (таблиця). Вищезазначене свідчить

про нелінійний характер залежності стабільності (ізоморфної ємності) ШПС сполук типу $A_nB_nO_{3n+2}$ від товщини їх перовскітоподібних блоків. Дестабілізація (зменшення ізоморфної ємності) ШПС сполук типу $A_nB_nO_{3n+2}$, яка має місце при збільшенні числа ($n > 4$) шарів октаедрів BO_6 у перовскітоподібних блоках, обумовлена, вірогідно, як труднощами формування довгоперіодних ($b \geq 3.1$ нм) високовпорядкованих ґраток, так і зменшенням "надлишку" йонів O^{2-} в перовскітоподібних блоках цих сполук і, відповідно, наближенням їх складу та будови їх ШПС до дуже термодинамічно стабільного перовскіту ABO_3 .

Таким чином, у даній роботі визначені умови ізовалентного заміщення атомів РЗЕ в п'ятишаровій ШПС сполук $CaLn_4Ti_5O_{17}$ по типу $CaLn_{4-x}Ln^I_xTi_5O_{17}$ ($Ln = La, Pr, Nd, Ln^I = Pr, Nd, Sm, Gd, Dy, Yb$), встановлено природу синтезованих фаз та показано, що розміри областей існування твердих розчинів $CaLn_{4-x}Ln^I_xTi_5O_{17}$ з ШПС не залежать від типу атомів Ln^I і визначаються лише геометричним фактором (середнім йонним радіусом атомів А-позиції). Необхідними критеріями реалізації фаз типу $CaLn_{4-x}Ln^I_xTi_5O_{17}$ з ШПС є нерівності: $1.95(1) \leq \bar{R}_{A_{XII}}/R_{Ti_{VI}} \leq 2.02$ ($Ln = La, Pr$) і $\bar{R}_{A_{XII}}/R_{Ti_{VI}} = 1.92(1)$ для $CaNd_{4-x}Ln^I_xTi_5O_{17}$. Аналіз меж ізовалентного заміщення показав, що п'ятишарова ШПС $CaLn_4Ti_5O_{17}$ є менш стабільною в порівнянні з чотиришаровою ШПС $Ln_4Ti_4O_{14}$.

РЕЗЮМЕ. Методами рентгенографії (рентгенофазовий аналіз, аналіз залежностей $(a,b,c, V_{el.cell}) = f(\text{состава})$) определены условия изовалентного заме-

щення атомів РЗЕ в слоистой перовскітоподобной структуре (СЛПС) $CaLn_4Ti_5O_{17}$ по типу $CaLn_{4-x}Ln^I_xTi_5O_{17}$ ($Ln = La, Pr, Nd, Ln^I = Pr, Nd, Sm, Gd, Dy, Yb$). Показано, что "дорастивание" перовскітом $CaTiO_3$ пятого слоя октаэдров TiO_6 в перовскітоподобных блоках $Ln_4Ti_4O_{14}$ ($Ln = La-Nd$) уменьшает стабильность СЛПС.

SUMMARY. By methods of roentgenography (X-ray phase analysis, analysis of dependences $(a,b,c, V_{el.cell}) = f(\text{composition})$) the conditions of isovalent substitution of atoms REE in layer perovskite-like structure (LPS) $CaLn_4Ti_5O_{17}$ on a type $CaLn_{4-x}Ln^I_xTi_5O_{17}$ ($Ln = La, Pr, Nd, Ln^I = Pr, Nd, Sm, Gd, Dy, Yb$) were determined. It is shown, that the "growing" of the fifth layer of octahedrons TiO_6 by perovskite $CaTiO_3$ in perovskite-like blocks $Ln_4Ti_4O_{14}$ ($Ln = La-Nd$) reduces the stability of LPS.

1. Lichtenberg F., Herrnberger A., Wiedenmann K., Mannhart J. // Progress in Solid State Chem. -2001. -29, № 1. -P. 1—70.
2. Nanot M., Queyroux F., Gilles J.-C. et al. // J. Sol. St. Chem. -1974. -11, № 4. -P. 272—284.
3. Nanot M., Queyroux F., Gilles J.-C. // Ibid. -1979. -28, № 2. -P. 137—147.
4. Nanot M., Queyroux F., Gilles J.-C. // Mat. Res. Bull. -1977. -12, № 9. -P. 915—922.
5. Герман М., Ковба Л.М., Штурм К. // Журн. неорган. химии. -1984. -29, № 9. -С. 2201—2205.
6. Сыч А.М., Макасова Р.В., Дидух И.Р., Тимов Ю.А. // Там же. -1988. -33, № 7. -С. 1819—1823.
7. Исупов В.А., Смирнова Е.П., Исупова Е.Н. и др. // Физ. тв. тела. -1977. -19, № 3. -С. 933—935.
8. Голубицкий В.М., Приседский В.В., Гринченко О.И. та ін. // Доп. АН УРСР. Сер. В. -1988. № 7. -С. 37—40.
9. Тимов Ю.О. Дис. ... докт. хим. наук. -Київ, 2003.
10. Shannon R.D. // Acta Crystallogr. -1976. -A32, № 5. -P. 751—767.

Київський національний університет ім. Тараса Шевченка

Надійшла 21.03.2005

УДК 546.541.12.017

І.Є. Барчій, О.С. Глух, Є.Ю. Переш, В.В. Цигика, М.Ю. Сабов

СИСТЕМА $Tl_2GeSe_3-Tl_4Ge_xSn_{1-x}Se_4-Tl_2SnSe_3$

Класичними методами фізико-хімічного аналізу (ДТА, РФА) з використанням математичного моделювання на ЕОМ вивчено характер фазових рівноваг у системі $Tl_2GeSe_3-Tl_4Ge_xSn_{1-x}Se_4-Tl_2SnSe_3$ і побудовано відповідну просторову діаграму стану.

Розвиток сучасної напівпровідникової техніки вимагає неперервного пошуку нових перспективних матеріалів. При цьому на особливу увагу

заслужують складні халькогеніди, яким притаманна доступна технологічність, хороша відтворюваність результатів, анізотропія властивостей,

© І.Є. Барчій, О.С. Глух, Є.Ю. Переш, В.В. Цигика, М.Ю. Сабов, 2006