

УДК 544.344:547.475.5

DOI <https://doi.org/10.32782/pcsd-2025-2-5>

Віталія СЕМЕНЮК

аспірантка кафедри неорганічної та фізичної хімії, Волинський національний університет імені Лесі Українки, просп. Волі, 13, м. Луцьк, Волинська обл., Україна, 43025

ORCID: 0009-0008-3330-9393

Орися БЕРЕЗНЮК

доктор філософії в галузі хімії, старший викладач кафедри неорганічної та фізичної хімії, Волинський національний університет імені Лесі Українки, просп. Волі, 13, м. Луцьк, Волинська обл., Україна, 43025

ORCID: 0009-0004-9191-0516

Олена КЛИМОВИЧ

кандидат хімічних наук, завідувач сектору, Волинський науково-дослідний експертно-криміналістичний центр МВС України, вул. Винниченка, 43, м. Луцьк, Волинська обл., Україна, 43006

Інна ІВАЩЕНКО

кандидат хімічних наук, Краківський політехнічний університет, вул. Варшавська, 24, м. Краків, Польща, 31-155

ORCID: 0000-0001-9724-0737

Софія БОДАШКО

магістерка кафедри неорганічної та фізичної хімії, Волинський національний університет імені Лесі Українки, просп. Волі, 13, м. Луцьк, Волинська обл., Україна, 43025

Тарас ОСТАП'ЮК

кандидат хімічних наук, начальник цеху, СП ТОВ «Модерн-Експо», вул. Рівненська, 4, с. Струмівка, Волинська обл., Україна, 45603

Людмила ПІСКАЧ

кандидат хімічних наук, професор кафедри неорганічної та фізичної хімії, Волинський національний університет імені Лесі Українки, просп. Волі, 13, м. Луцьк, Волинська обл., Україна, 43025

ORCID: 0000-0003-3117-4006

Бібліографічний опис статті: Семенюк, В., Березнюк, О., Климович, О., Іващенко, І., Бодашко, С., Остап'юк, Т., Піскач, Л. (2025). Діаграми стану систем $C_2^{III}X_3 - D^{IV}X_2$ ($C^{III} - As, Sb, Bi$; $D^{IV} - Ge, Sn$; $X - S, Se$). *Проблеми хімії та сталого розвитку*, 2, 34–44, doi: <https://doi.org/10.32782/pcsd-2025-2-5>

**ДІАГРАМИ СТАНУ СИСТЕМ $C_2^{III}X_3 - D^{IV}X_2$
($C^{III} - As, Sb, Bi$; $D^{IV} - Ge, Sn$; $X - S, Se$)**

У роботі представлено результати експериментальних досліджень фазових діаграм квазіподвійних систем типу $C_2^{III}X_3 - D^{IV}X_2$, де $C^{III} - As, Sb, Bi$; $D^{IV} - Ge, Sn$; $X - S, Se$. Синтез зразків здійснено із високочистих простих речовин шляхом прямого сплавлення у вакуумованих ампулах; максимальна температура 1170 К. Для ідентифікації фаз, визначення складу та характеру фазових переходів застосовано методи порошкового рентгенофазового та диференційно-термічного аналізу.

Побудовано та проаналізовано діаграми стану, які характеризуються різними типами нонваріантних процесів: перитектичним та евтектичним. У сульфідній системі $As_2S_3 - GeS_2$ встановлено перитектичний тип взаємодії (при 722 К) з обмеженою взаємною розчинністю компонентів у твердому стані; у аналогічній селеновмісній системі $As_2Se_3 - GeSe_2$ спостерігається евтектичний тип взаємодії (618 К, 20 мол. % $GeSe_2$). У системі

$\text{Sb}_2\text{S}_3 - \text{GeSe}_2$ виявлено евтектичний тип взаємодії з евтектичною точкою при 747 K і 35 мол.% GeSe_2 ; зафіксовані склоподібні та склокристалічні фази у проміжному діапазоні складів, що свідчить про тенденцію до склоутворення. Селенідна система $\text{Sb}_2\text{Se}_3 - \text{GeSe}_2$ аналогічно демонструє евтектичну взаємодію з координатами евтектичної точки: 757 K, 58 мол. % GeSe_2 ; відсутність твердих розчинів та склоподібного стану. Переріз $\text{Bi}_2\text{S}_3 - \text{GeSe}_2$ також належить до евтектичного типу (860 K; 52 мол. % GeSe_2) з утворенням твердих розчинів на основі вихідних компонентів.

В системах з участю станум (IV) сульфідів та селенідів зафіксовано евтектичні: $\text{As}_2\text{Se}_3 - \text{SnSe}_2$ (при 640 K, 19 мол. % SnSe_2), $\text{Sb}_2\text{S}_3 - \text{SnS}_2$ (при 737 K, 65 мол.% Sb_2S_3), $\text{Sb}_2\text{Se}_3 - \text{SnSe}_2$ (при 773 K, 50 мол.% SnSe_2), $\text{Bi}_2\text{S}_3 - \text{SnS}_2$ (при 938 K, 42 мол.% SnS_2), $\text{Bi}_2\text{Se}_3 - \text{SnSe}_2$ (при 831 K, 67 мол.% SnSe_2) та перитектичний $\text{As}_2\text{S}_3 - \text{SnS}_2$ (при 727 K) типи взаємодії. У системі $\text{Sb}_2\text{S}_3 - \text{SnS}_2$ ідентифікована тернарна фаза Sb_2SnS_5 , що утворюється інконгруентно за реакцією $\text{L} + \text{SnS}_2 \leftrightarrow \text{Sb}_2\text{SnS}_5$ при 765 K, тоді як у селенідних системах тернарні фази не виявлено, що вказує на вплив хімічного зв'язку та структурних факторів на стабільність фаз.

Окрім цього в окремих системах зафіксовано евтектоїдні та перитектоїдні перетворення, що пов'язані з фазовими переходами GeSe_2 та SnS_2 .

Отримані результати є важливими для подальшого дослідження квазіпотрійних систем на основі вказаних бінарних сполук і створення матеріалів з контрольованими властивостями для електроніки, фотоніки та енергетики.

Ключові слова: рентенофазовий аналіз, диференційно-термічний аналіз, фазові діаграми, евтектика, перитектика.

Vitaliia SEMENIUK

Postgraduate Student at the Department of Inorganic and Physical Chemistry, Lesya Ukrainka Volyn National University, 13 Voli ave., Lutsk, Volyn region, Ukraine, 43025

ORCID: 0009-0008-3330-9393

Orysia BEREZNIUK

Doctor of Philosophy in Chemistry, Senior Lecturer at the Department of Inorganic and Physical Chemistry, Lesya Ukrainka Volyn National University, 13 Voli ave., Lutsk, Volyn region, Ukraine, 43025

ORCID: 0009-0004-9191-0516

Olena KLYMOVYCH

Candidate of Chemical Sciences, Head of Sector, Volyn Scientific Research Forensic Expert Center of the Ministry of Internal Affairs of Ukraine, 43 Vynnychenka str., Lutsk, Volyn region, Ukraine, 43006

Inna IVASHCHENKO

Candidate of Chemical Sciences, Krakow University of Technology, 24 Varshavska str., Krakow, Poland, 31-155

ORCID: 0000-0001-9724-0737

Sofia BODASHKO

Master's degree at the Department of Inorganic and Physical Chemistry, Lesya Ukrainka Volyn National University, 13 Voli ave., Lutsk, Volyn region, Ukraine, 43025

Taras OSTAPIUK

Candidate of Chemical Sciences, Head of the Workshop, JV LLC «Modern-Expo», 4 Rivnenska str., Strumivka village, Volyn region, Ukraine, 45603

Lyudmyla PISKACH

Candidate of Chemical Sciences, Professor at the Department of Inorganic and Physical Chemistry, Lesya Ukrainka Volyn National University, 13 Voli ave., Lutsk, Volyn region, Ukraine, 43025

ORCID: 0000-0003-3117-4006

To cite this article: Semenyuk, V., Berezniuk, O., Klymovych, O., Ivashchenko, I., Bodashko, S., Ostapiuk, T., Piskach, L. (2025). Phase diagrams of the $\text{C}_2^{\text{III}}\text{X}_3 - \text{D}^{\text{IV}}\text{X}_2$ systems ($\text{C}^{\text{III}} - \text{As, Sb, Bi}$; $\text{D}^{\text{IV}} - \text{Ge, Sn}$; $\text{X} - \text{S, Se}$) [Diaqramy stanu system $\text{C}_2^{\text{III}}\text{X}_3 - \text{D}^{\text{IV}}\text{X}_2$ ($\text{C}^{\text{III}} - \text{As, Sb, Bi}$; $\text{D}^{\text{IV}} - \text{Ge, Sn}$; $\text{X} - \text{S, Se}$)]. *Problems of Chemistry and Sustainable Development*, 2, 34–44, doi: <https://doi.org/10.32782/pcsd-2025-2-5>

PHASE DIAGRAMS OF THE $C_2^{III}X_3 - D^{IV}X_2$ SYSTEMS ($C^{III} - As, Sb, Bi$; $D^{IV} - Ge, Sn$; $X - S, Se$)

The results of experimental studies of phase diagrams of quasi-binary systems of the $C_2^{III}X_3 - D^{IV}X_2$ type are presented where $C^{III} - As, Sb, Bi$; $D^{IV} - Ge, Sn$; $X - S, Se$. The samples were synthesized by direct co-melting of high-purity elements in evacuated ampoules; the maximum temperature was 1170 K. The methods of powder X-ray diffraction and differential thermal analysis were used to identify the phases, determine the composition and nature of phase transitions.

Investigated phase diagrams are characterized by different types of invariant processes, either peritectic or eutectic. The sulfide system $As_2S_3 - GeS_2$ features peritectic interaction at 722 K with limited mutual solubility of the components in the solid state; a eutectic type of interaction was observed in the similar selenium-containing system $As_2Se_3 - GeSe_2$ (618 K, 20 mol.% $GeSe_2$). The $Sb_2S_3 - GeS_2$ system features eutectic type of interaction with the eutectic point at 747 K and 35 mol.% GeS_2 ; glassy and glass-crystalline phases were observed in the intermediate range of compositions, which indicates a tendency to glass formation. The selenide system $Sb_2Se_3 - GeSe_2$ similarly exhibits eutectic interaction with the eutectic point coordinates of 757 K, 58 mol.% $GeSe_2$, absent of solid solutions and glassy state. The $Bi_2S_3 - GeS_2$ section is also of the eutectic type (860 K; 52 mol.% GeS_2) with the formation of solid solution ranges of the initial components.

The systems involving tin (IV) sulfide and selenide exhibit eutectic: $As_2S_3 - SnSe_2$ (640 K, 19 mol.% $SnSe_2$), $Sb_2S_3 - SnS_2$ (737 K, 65 mol.% Sb_2S_3), $Sb_2Se_3 - SnSe_2$ (773 K, 50 mol.% $SnSe_2$), $Bi_2S_3 - SnS_2$ (938 K, 42 mol.% SnS_2), $Bi_2Se_3 - SnSe_2$ (831 K, 67 mol.% $SnSe_2$) and peritectic: $As_2S_3 - SnS_2$ (727 K) types of interactions. The $Sb_2S_3 - SnS_2$ system features the ternary phase Sb_2Sn_5 which is formed by the peritectic reaction $L + SnS_2 \leftrightarrow Sb_2Sn_5$ at 765 K, while no ternary phases were found in selenide systems, indicating the effect of chemical bonding and structural factors on the stability of the phases.

Additionally, eutectoid and peritectoid transformations associated with the phase transitions of GeS_2 and SnS_2 were recorded in some systems.

Obtained results are important for further research into the quasi-ternary systems based on these binary compounds and the development of materials with controlled properties for electronics, photonics, and energy production.

Key words: X-ray phase analysis; differential thermal analysis; phase diagrams; eutectic; peritectic.

Вступ. Халькогенідні матеріали привертають значну увагу дослідників завдяки унікальним фізико-хімічним властивостям, які є перспективними в сучасних технологіях – від інфрачервоної оптики до фазових перемикачів пам'яті (Messina, Nair M. & Nair P., 2009; Анатичук, 1979; Srikanth, Suriyanarayanan, Prabahar, Balasubramanian & Kathirvel, 2011; Козьма, Переш, Барчій, Сабов, Габорець & Кун, 2014; Nikolic & Popovic, 1979; Inoue, Matsuda & Murase, 1991; Burton, Whittles, Hesp, Linhart, Skelton, Hou & Webster, 2016). Особливий інтерес становлять системи, до складу яких входять халькогеніди тривалентних Арсену, Стибію, Вісмуту та чотиривалентних Германію та Стануму елементів. Сполуки цих елементів із халькогенами (S, Se) утворюють стабільні фазові сполуки з переважно ковалентним характером зв'язків, що забезпечує високу термічну та хімічну стабільність і дозволяє варіювати функціональні характеристики шляхом змін у складі. Комплексне дослідження взаємодій у таких системах є важливим для глибшого розуміння процесів кристалізації, склоутворення та фазових перетворень, що лежать в основі створення матеріалів із заданими функціональними властивостями. Незважаючи на наявність численних робіт, присвячених окремим подвійним

та потрійним халькогенідним системам, експериментальні дані щодо взаємодій в квазіподвійних системах типу $C_2^{III}X_3 - D^{IV}X_2$, де $C^{III} - As, Sb, Bi$; $D^{IV} - Ge, Sn$; $X - S, Se$ залишаються обмеженими. З дванадцяти можливих перерізів цих систем досліджено лише окремі: $As_2S(Se)_3 - GeS(Se)_2$, $Sb_2S(Se)_3 - GeS(Se)_2$, $Bi_2S_3 - GeS_2$, $Sb_2S_3 - SnS_2$. Для решти систем експериментальні дані є обмеженими або зовсім відсутніми, що ускладнює побудову повних фазових діаграм і обмежує можливості прогнозування їхніх термодинамічних властивостей.

Метою роботи є систематизація відомих в літературі фазових взаємодій та експериментальне дослідження характеру рівноваг у невідомих квазіподвійних системах $C_2^{III}X_3 - D^{IV}X_2$.

Отримані результати становлять фундаментальну основу для оптимізації складів халькогенідних матеріалів з регульованими функціональними характеристиками, зокрема для потреб оптоелектроніки та сенсорних технологій.

Сполуки тривалентних Арсену, Стибію, Вісмуту – As_2S_3 , As_2Se_3 , Sb_2S_3 , Sb_2Se_3 , Bi_2S_3 , Bi_2Se_3 та чотиривалентних Германію, Стануму – GeS_2 , $GeSe_2$, SnS_2 , $SnSe_2$ – характеризуються конгруентним типом плавлення. Вони мають вузькі області гомогенності, що сприяє їх використанню як вихідних компонентів для побудови

Таблиця 1

Кристалографічні характеристики та температури плавлення бінарних сполук

Сполука	$T_{пл}, T_{фн}^*$ К	ПГ	Сингонія	Параметри ґратки, нм			Література
				<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	
As ₂ S ₃	592 К [8]	<i>P2₁/n</i>	моноклінна	1,1475	0,9577	0,4256	[9]
As ₂ Se ₃	583 К [8]	<i>P2₁/n</i>	моноклінна	1,20774	0,99037	0,42835	[10]
Sb ₂ S ₃	819 К [8]	<i>Pnma</i>	ромбічна	1,1311	0,3836	1,1229	[11]
Sb ₂ Se ₃	863 К [8]	<i>Pnma</i>	ромбічна	1,1805	0,39877	1,16623	[12]
Bi ₂ S ₃	1048 К [13]	<i>Pnma</i>	ромбічна	1,1282	0,39728	1,1131	[14]
Bi ₂ Se ₃	998 К [15]	<i>R-3m</i>	тригонал.	0,41404	...	2,8640	[16]
BTM-GeSe ₂	1113 К;	<i>P2₁/c</i>	моноклінна	0,6720	1,6101	1,1436	[18]
HTM-GeSe ₂	770–793 К* [17]	<i>Pc</i>	моноклінна	0,6875	2,255	0,6809	[19]
GeSe ₂	1013 К [20]	<i>P2₁/c</i>	моноклінна	0,7036	1,6832	1,181	[21]
		<i>Fdd2</i>	ромбічна	0,692	1,221	2,31	[22]
		<i>I-42d</i>	тетрагон.	0,55073	...	0,99374	[23]
HTM-SnS ₂	1143 К [24]	<i>R-3m</i>	тригонал.	0,36163	...	0,5682	[25]
BTM-SnS ₂		<i>P6₃mc</i>	гексагонал.	0,3645	...	1,1802	[26]
SnSe ₂	948 К [27]	<i>R-3m</i>	тригонал.	0,3811	...	0,6141	[28]

$T_{пл}$ – температура плавлення; $T_{фн}^*$ – температура фазового перетворення; ПГ – просторова група

квазіподвійних систем. Кристалографічні характеристики зазначених сполук, а також їх температури плавлення наведено в табл. 1.

Експериментальна частина. Компонування зразків для експериментального дослідження систем As₂S(Se)₃ – SnS(Se)₂, Sb₂Se₃ – SnSe₂, Bi₂S₃ – SnS₂ здійснювали з простих речовин високої чистоти (не менше 99,99 мас.%): сурми, вісмуту, олова, сірки, селену та попередньо синтезованих арсен (III) сульфідів і селенідів. Стехіометричні кількості компонентів завантажували в кварцові ампули, які вакуумували до $1,33 \cdot 10^{-2}$ Па. Синтез проводили в однотемпературному режимі: максимальна температура становила 1170 К, відпал – при 500 К упродовж 500 год; охолодження до кімнатної температури проходило в режимі виключеної печі, що забезпечувало наближення до рівноважного стану твердих фаз.

Дослідження синтезованих зразків здійснювали за допомогою рентгенівського фазового аналізу (РФА) та диференційно-термічного аналізу (ДТА). РФА проводили на дифрактометрі ДРОН 4-13 з використанням CuK α -випромінювання; швидкість сканування кута 2 θ становила 0,05 град, час експозиції в кожній точці 0,5 с. Отримані дифрактограми аналізували для підтвердження ідентичності вихідних сполук та встановлення фазового складу зразків.

ДТА проводили з використанням лабораторної установки, що складається з печі

«Термодент-03» (НТФ «Прогрет», Україна) з можливістю програмованого регулювання температурного режиму, що дозволило встановити температури фазових переходів та уточнити характер взаємодії компонентів у твердому та розплавленому станах.

Результати та їх обговорення. Переріз As₂S₃ – GeSe₂. Авторами роботи (Хімінець, Баранова, Цигика, Добош & Хімінець, 1988) побудовано діаграму стану квазіподвійного перерізу As₂S₃ – GeSe₂ (рис. 1). Вона характеризується перитектичним типом взаємодії із

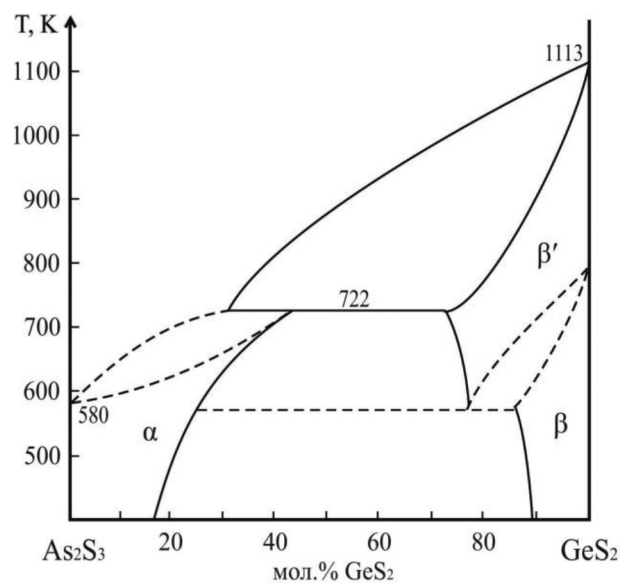


Рис. 1. Діаграма стану системи As₂S₃ – GeSe₂ [29]

значною обмеженою взаємною розчинністю компонентів у твердому стані. При 722 К відбувається перитектичне перетворення $L + \beta' \rightarrow \alpha$, де α , β' – тверді розчини, що кристалізуються на основі As_2S_3 та високотемпературної модифікації GeS_2 відповідно. Поліморфне перетворення від GeS_2 має на діаграмі евтектоїдний характер ($\beta' \leftrightarrow \alpha + \beta$) при температурі ~ 590 К.

Переріз $As_2Se_3 - GeSe_2$. На відміну від сульфідної системи $As_2S_3 - GeS_2$, у якій спостерігається перитектичне перетворення, аналогічна селенідна $As_2Se_3 - GeSe_2$ (рис. 2) (Klymovych, Ivashchenko, Olekseyuk, Zmiy & Lavrynyuk, 2020) характеризується евтектичною взаємодією $L \leftrightarrow \alpha + \beta$, де α , β – тверді розчини на основі вихідних сполук As_2Se_3 та $GeSe_2$; координати евтектичної точки: 618 К і 20 мол. % $GeSe_2$.

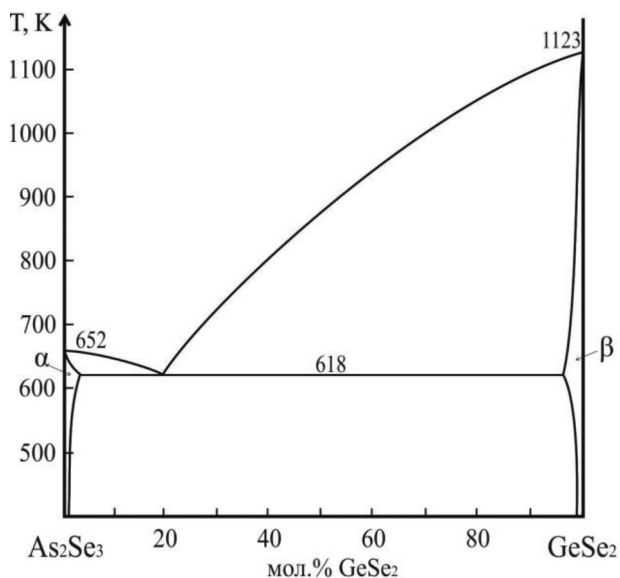


Рис. 2. Діаграма стану системи $As_2Se_3 - GeSe_2$ [30]

Перехід від перитектичної до евтектичної взаємодії свідчить про послаблення хімічної взаємодії між As і Ge у присутності Se, що, ймовірно, зумовлено різницею в електронегативності (2,60 для S та 2,48 для Se за шкалою Полінга) та більшим йонним радіусом Se^{2-} (184 пм порівняно з 170 пм для S^{2-}).

Переріз $Sb_2S_3 - GeS_2$. Взаємодія між Sb_2S_3 та GeS_2 досліджена в неповному концентраційному інтервалі (0–68,28 мол. % GeS_2) в роботі (Tomashyk, 2022), діаграма стану системи не побудована. Відомо, що зразки з вмістом менше 42 мол. % GeS_2 , дають криві охолодження з чіткими та відтворюваними тепловими ефектами, а до 32 мол. % GeS_2 є кристалічними.

При цьому в інтервалі 9,87–18,63 мол. % GeS_2 виявлено склоподібну фазу GeS_2 , в межах 32–42 мол. % GeS_2 отримують склокристали, при вмісті більше 42 мол. % GeS_2 – стекла. Сплави отримували повільним нагріванням суміші компонентів до 673 К в атмосфері азоту. Нами зафіксовано у системі $Sb_2S_3 - GeS_2$ евтектичний тип взаємодії (V тип за класифікацією Розебома), що підтверджено побудованою діаграмою стану (рис. 3) (Березнюк, Семенюк, Кньовець, Когут & Піскач, 2024). Криві первинної кристалізації перетинаються у евтектичній точці з координатами 35 мол. % GeS_2 при 747 К. Нонваріантна рівновага описується взаємодією $L \leftrightarrow \alpha + GeS_2$, де α – граничний твердий розчин на основі вихідного стибій (III) сульфід, який при температурі евтектичного перетворення не перевищує 5 мол. %. Результати також узгоджуються з дослідженнями (Tomashyk, 2022), в яких встановлено наявність склоподібних і склокристалічних зразків у діапазоні 10–50 мол. % GeS_2 . У зразках з вмістом GeS_2 понад 60 мол. % на рентгенограмах спостерігались лише системи рефлексів фази германій (IV) сульфід. Характерна для системи тенденція до склоутворення у проміжному інтервалі складів, ймовірно, обумовлена високою термодинамічною стабільністю GeS_2 та обмеженою розчинністю у α -фазі.

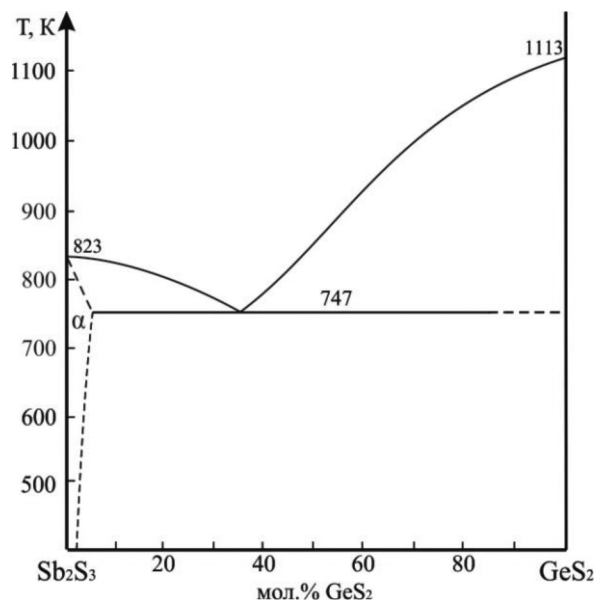


Рис. 3. Діаграма стану системи $Sb_2S_3 - GeS_2$ [32]

Переріз $Sb_2Se_3 - GeSe_2$. Система $Sb_2Se_3 - GeSe_2$ аналогічно демонструє евтектичну взаємодію $L \leftrightarrow Sb_2Se_3 + GeSe_2$ (рис. 4)

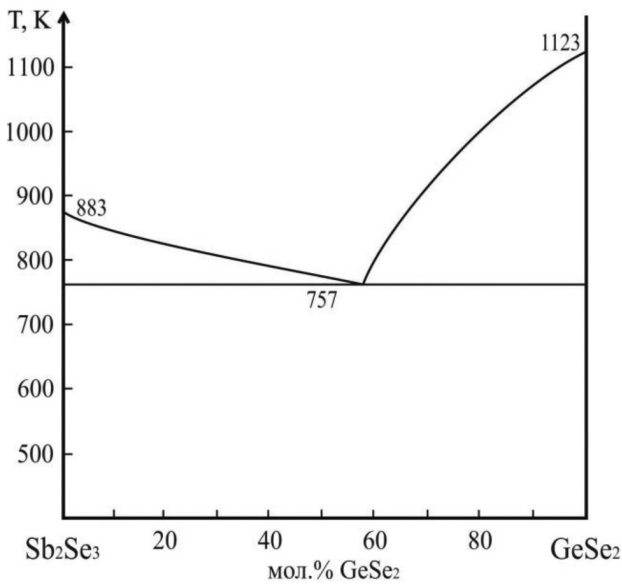


Рис. 4. Діаграма стану системи $\text{Sb}_2\text{Se}_3 - \text{GeSe}_2$ [34]

з координатами евтектичної точки: 757 К, 58 мол. % GeSe_2 (Блецкан, 2004; Dra & Mora Aznar, 1998). Розчинність компонентів у твердому стані є практично відсутньою. Як і у випадку $\text{Sb}_2\text{S}_3 - \text{GeS}_2$, тернарні фази не виявлено, проте в системі $\text{Sb}_2\text{Se}_3 - \text{GeSe}_2$ склоподібний стан не фіксується. Це може бути пов'язано з вищою термодинамічною стабільністю селенідів і менш вираженою тенденцією до утворення аморфної структури.

Переріз $\text{Bi}_2\text{S}_3 - \text{GeS}_2$. Система $\text{Bi}_2\text{S}_3 - \text{GeS}_2$ належить до евтектичного типу взаємодії (V тип діаграм стану за Розебомом) (Dra & Mora

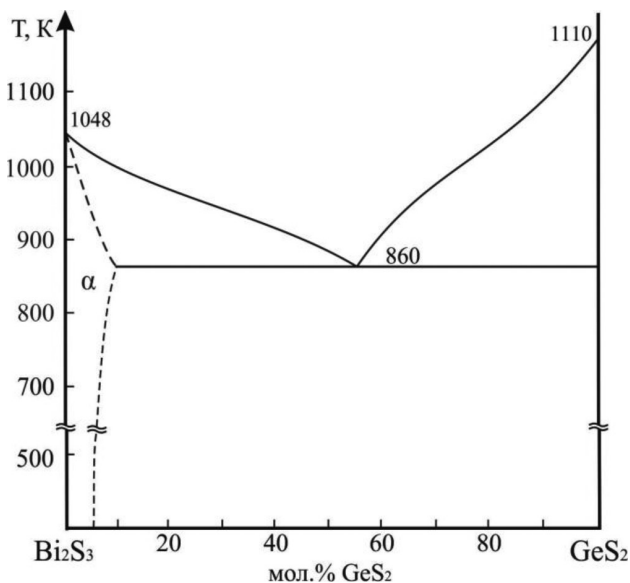


Рис. 5. Діаграма стану системи $\text{Bi}_2\text{S}_3 - \text{GeS}_2$ [32]

Aznar, 1998). Ліквідус системи (рис. 5) складається з двох ліній, які відповідають кристалізації α -твердого розчину на основі Bi_2S_3 та GeS_2 . Евтектична реакція $L \leftrightarrow \alpha + \text{GeS}_2$ відбувається при температурі 860 К, її склад відповідає 52 мол.% GeS_2 . При цій температурі концентраційна границя α -твердого розчину складає ~10 мол.% GeS_2 . Рентгенофазовий аналіз зразків у межах 10–90 мол. % GeS_2 показав, що після відпау спостерігалися лише дифракційні картини, які відповідали вихідним бінарним фазам.

Переріз $\text{As}_2\text{S}_3 - \text{SnS}_2$. Система $\text{As}_2\text{S}_3 - \text{SnS}_2$ (рис. 6) характеризується перитектичним типом взаємодії з утворенням граничних твердих розчинів α - та β' - на основі As_2S_3 та BTM-SnS_2 відповідно. Перитектичне перетворення $L + \beta' \rightarrow \alpha$ відбувається при температурі 727 К. Область гомогенності α -фази As_2S_3 збільшується із зростанням температури і досягає ~35 мол.% BTM-SnS_2 при температурі перитектики. Водночас тверда фаза SnS_2 проявляє меншу розчинність ~20 мол. % при цій же температурі. Більша розчинність на основі арсен (III) сульфідів обумовлена особливостями її кристалічної структури: аморфна структура демонструє високий ступінь розупорядкування, що сприяє формуванню твердих розчинів при частковому упорядкуванні. Евтектоїдне перетворення $\beta' \leftrightarrow \alpha + \beta$ при 573 К пов'язане з фазовим переходом SnS_2 .

Переріз $\text{As}_2\text{Se}_3 - \text{SnSe}_2$. Фазові рівноваги в системі $\text{As}_2\text{Se}_3 - \text{SnSe}_2$ були вперше досліджені

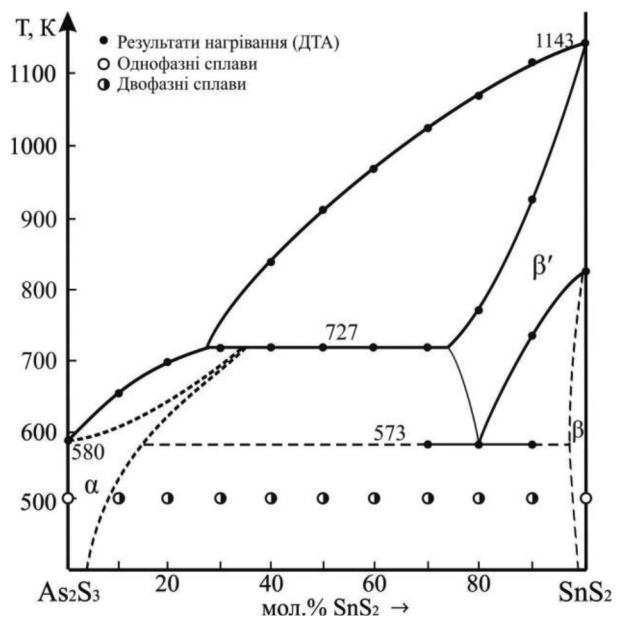


Рис. 6. Діаграма стану системи $\text{As}_2\text{S}_3 - \text{SnS}_2$

авторами (Zmiy, Gulay, Ostapyuk & Klymovych, 2008), проте діаграма стану потребує уточнення. Система (рис. 7) характеризується евтектичним типом взаємодії без утворення нових тернарних фаз і з обмеженою взаємною розчинністю компонентів у твердому стані. Евтектична реакція $L \leftrightarrow \alpha + \beta$ (α , β – тверді розчини на основі As_2Se_3 та $SnSe_2$ відповідно) відбувається при 640 K, а склад евтектичної точки становить 19 мол.% $SnSe_2$.

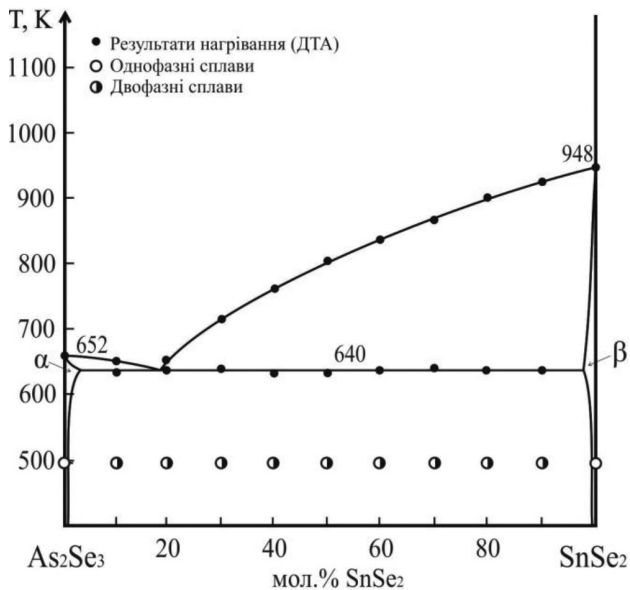


Рис. 7. Діаграма стану системи $As_2Se_3 - SnSe_2$

Переріз $Sb_2S_3 - SnS_2$. У системі $Sb_2S_3 - SnS_2$ було ідентифіковано утворення тернарної фази Sb_2SnS_5 еквімолярного складу, яка формується інконгруентно за реакцією $L + \beta \leftrightarrow Sb_2SnS_5$ (β – твердий розчин на основі SnS_2) при 733 K (Mamedov, 2020) чи 765 K (Березнюк, Смітюх & Піскач, 2023). Кристалічна структура цієї фази наразі не встановлена. Наші дослідження (рис. 8) (Березнюк, Смітюх & Піскач, 2023) показують, що евтектична реакція $L \leftrightarrow \alpha + Sb_2SnS_5$ (α – твердий розчин на основі Sb_2S_3) у системі відбувається при температурі 737 K, а склад евтектичної точки відповідає 65 мол.% Sb_2S_3 , що незначно відрізняється від раніше опублікованих даних (Mamedov, 2020) (718 K і 62 мол.% Sb_2S_3).

Переріз $Sb_2Se_3 - SnSe_2$. Система $Sb_2Se_3 - SnSe_2$ (рис. 9) також належить до евтектичного типу взаємодії $L \leftrightarrow \alpha + \beta$, де α , β – тверді розчини на основі Sb_2Se_3 та $SnSe_2$; координати евтектичної точки: 773 K і 50 мол.% $SnSe_2$. На відміну від сульфідного аналогу $Sb_2S_3 - SnS_2$,

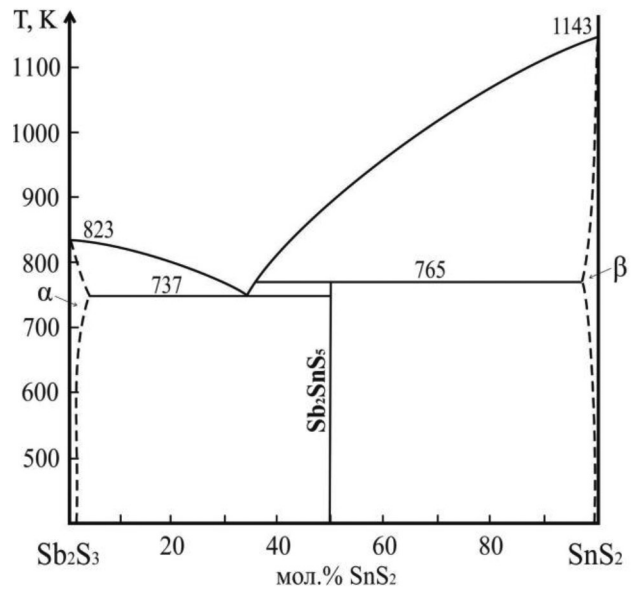


Рис. 8. Діаграма стану системи $Sb_2S_3 - SnS_2$ [37]

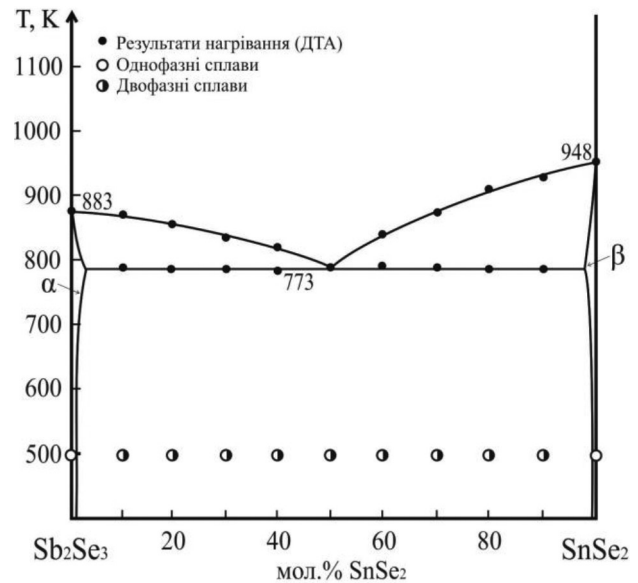


Рис. 9. Діаграма стану системи $Sb_2Se_3 - SnSe_2$

в цій селенідній системі не виявлено утворення тернарних фаз. Така відмінність може бути зумовлена вищою термодинамічною стабільністю селенідів, а також особливостями хімічного зв'язку, зокрема меншою ковалентністю та більшим йонним радіусом Se порівняно з S, що зменшує схильність до утворення аморфних чи проміжних фаз.

Переріз $Bi_2S_3 - SnS_2$. На основі результатів РФА та ДТА побудовано політермічний переріз діаграми стану квазіподвійної системи $Bi_2S_3 - SnS_2$ (рис. 10). Встановлено, що ця система належить до евтектичного типу з характерною реакцією тверднення розплаву $L \leftrightarrow \alpha + \beta'$,

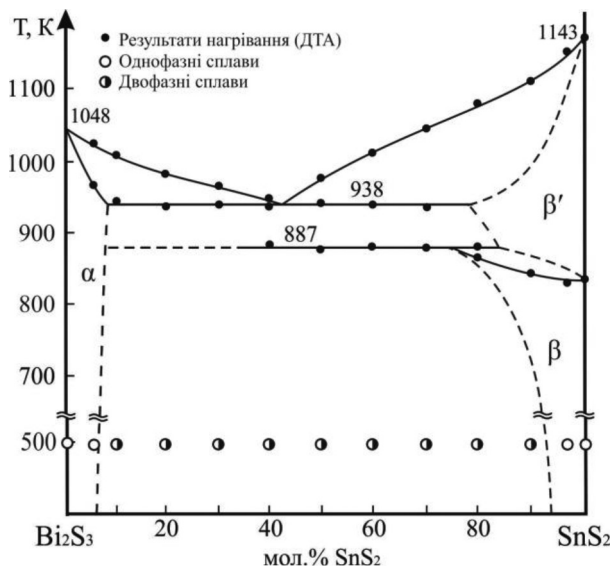


Рис. 10. Діаграма стану системи Bi_2S_3 – SnS_2

де α , β' – тверді розчини, що кристалізуються на основі Bi_2S_3 та високотемпературної модифікації SnS_2 відповідно. Евтектична точка зафіксована при температурі 938 K і складі 42 мол.% SnS_2 . Крім евтектичної реакції, у системі виявлено перитектоїдне перетворення $\alpha + \beta' \leftrightarrow \beta$, що відбувається при температурі 887 K, яке відповідає твердофазному поліморфному переходу на основі SnS_2 .

Висновки. У межах дослідження проаналізовано фазові рівноваги та типи взаємодії на перерізах систем типу $\text{C}^{\text{III}}\text{X}_3$ – $\text{D}^{\text{IV}}\text{X}_2$, де C^{III} – As, Sb, Bi; D^{IV} – Ge, Sn; X – S, Se. Встановлено, що характер взаємодії в системах істотно залежить від природи як катіонних, так і аніонних компонентів. Системи на основі GeX_2 переважно демонструють евтектичний або перитектичний тип взаємодії без утворення тернарних сполук, що зумовлено високою термодинамічною стабільністю $\text{GeS}_2/\text{GeSe}_2$. Для систем з SnX_2 характерна вища реакційна здатність, що проявляється як у формуванні інконгруентно плавкої тернарної фази Sb_2SnS_5 , так і в ширших областях твердих розчинів. Селеніди у більшості випадків демонструють меншу взаємну розчинність та нижчу схильність до утворення тернарних сполук, що пояснюється більшим йонним радіусом і меншою ковалентністю зв'язків Se порівняно з S. Отримані результати становлять фундаментальну основу для подальшого вивчення термодинамічних властивостей, структурного упорядкування та оптичних характеристик стекол і кристалів на основі цих систем. Вони можуть бути використані при розробці матеріалів для оптоелектроніки, сенсорики та інфрачервоної оптики.

ЛІТЕРАТУРА:

1. Messina S., Nair M. T. S., Nair P. K. Solar cells with Sb_2S_3 absorber films. *Thin Solid Films*. 2009. Vol. 517. P. 2503–2507. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2008.11.060>
2. Анатичук Л. І. Термоелементи и термоэлектрические устройства. Киев : Наукова думка. 1979. 768 с.
3. Srikanth S., Suriyanarayanan N., Prabakar S., Balasubramanian V., Kathirvel D. Structural and optical properties of chemical bath deposited Sb_2S_3 thin films. *Advanced Applied Science Research*. 2011. Vol. 2, № 1. P. 95–104.
4. Козьма А. А., Переш Є. Ю., Барчій І. Є., Сабов М. Ю., Габорець Н. Й., Кун Г. В. Про взаємозв'язок термоелектричних властивостей бінарних халькогенідів підгрупи арсену з елементарними вихідними компонентами. *Науковий вісник Ужгородського університету. Серія Хімія*. 2014. № 1(31). С. 19–24.
5. Nikolic P. M., Popovic Z. V. Some optical properties of GeS_2 single crystals. *Journal of Physics*. 1979. Vol. 12, № 12. P. 1151–1156.
6. Inoue K., Matsuda O., Murase K. Raman spectra of tetrahedral vibrations in crystalline germanium dichalcogenides, GeS_2 and GeSe_2 , in high and low temperature forms. *Solid State Communications*. 1991. Vol. 79, № 11. P. 905–910.
7. 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. *Journal of Materials Chemistry A*. 2016. Vol. 4. P. 1312–1318. DOI: <https://doi.org/10.1039/C5TA08214E>
8. Абрикосов Н. Х. и др. Полупроводниковые халькогениды и сплавы на их основе. М. : Наука, 1975. 219 с.
9. Mullen D. J. E., Nowacki W. Refinement of the crystal structures of realgar AsS and orpiment As_2S_3 . *Phase Transit.* 1992. Vol. 38. P. 127–220.
10. Stergiou A. C., Rentzeperis P. J. The Crystal Structure of Arsenic Selenide, As_2Se_3 . *Zeitschrift für Kristallographie*. 1985. V. 173. P. 185–191.
11. Bayliss P., Nowacki W. Refinement of the crystal structure of stibnite Sb_2S_3 . *Zeitschrift für Kristallographie*. 1972. Vol. 135, № 2. P. 308–315.
12. Kyono A., Hayakawa A., Horiki M. Selenium substitution effect on crystal structure of stibnite (Sb_2S_3). *Physics and Chemistry of Minerals*. 2015. Vol. 42, № 6. P. 475–490.

13. Lin J.-C., Sharma R. C., Chang Y. A. The Bi–S (Bismuth–Sulfur) system. *Journal of Phase Equilibria*. 1996. Vol. 17, № 2. P. 132–139. DOI: <https://doi.org/10.1007/BF02665790>
14. Lundegaard L. F., Makovicky E., Boffa-Ballaran T., et al. Crystal structure and cation lone electron pair activity of Bi_2S_3 between 0 and 10 GPa. *Physics and Chemistry of Minerals*. 2005. Vol. 32. P. 578–584. DOI: <https://doi.org/10.1007/s00269-005-0033-2>
15. Chen Y., Liu Y., Chu M., Wang L. Phase diagrams and thermodynamic descriptions for the Bi–Se and Zn–Se binary systems. *Journal of Alloys and Compounds*. 2014. Vol. 617. P. 423–428. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2014.08.001>
16. Sosovska S. M., Yurchenko O. M., Romanyuk Y. E., Oleksyuk I. D., Parasyuk O. V. Phase diagram of the CdGa_2Se_4 – Bi_2Se_3 system and growth of CdGa_2Se_4 single crystals. *Journal of Alloys and Compounds*. 2006. Vol. 417, Issues 1–2. P. 127–130. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2005.09.031>
17. Tsyun-khua L., Pashinkin A. S., Novoselova A. V. Investigation of the Ge–S system. *Dokladi Akademii nauk SSSR*. 1963. Vol. 151, № 6. P. 1335–1336.
18. Dittmar G., Schäfer H. Die Kristallstruktur von H. T.- GeSe_2 . *Acta Crystallographica. Section B*. 1975. № 31. P. 2060–2064.
19. Dittmar G., Schäfer H. Die Kristallstruktur von L. T.- GeSe_2 . *Acta Crystallographica. Section B*. 1976. Vol. 32, № 4. P. 1188–1192.
20. Gokhale A. B., Abbaschian R. The Ge–Se (germanium-selenium) system. *Bulletin of Alloy Phase Diagrams*. 1990. Vol. 11, № 3. P. 257–263.
21. Popovic Z. V., Stolz H. J. Infrared and Raman spectra of germanium dichalcogenides-II: GeSe_2 . *Physica Status Solidi B – Basic Solid State Physics*. 1981. Vol. 108. P. 153.
22. Villars P. *Pearson's Handbook: Desk Edition*. Materials Park, Ohio : ASM International, 1997. Vol. 1–2. 2886 p.
23. Grzechnik A., Stolen S., Bakken E., Grande T., Mezouar M. Structural transformations in three-dimensional crystalline GeSe_2 at high pressures and high temperatures. *Journal of Solid State Chemistry*. 2000. Vol. 150. P. 121–127.
24. Karakhanova M. I., Pashinkin A. S., Novoselova A. V. O diagramme plavkosti olovo – sera. *Neorganicheskie materialy*. 1966. T. 2, № 6. S. 991–996.
25. Hazen R. M., Finger L. W. The crystal structures and compressibilities of layer minerals at high pressure. I. SnS_2 , berndtite. *Phase Transition*. 1992. Vol. 38. P. 127–220.
26. Guenter J. R., Oswald H. R. Neue polytype Form von Zinn(IV)-sulfid. *Journal of Applied Crystallography*. 1989. Vol. 22. P. 622–623.
27. Караханова М. И., Пашинкин А. С., Новоселова А. В. О диаграмме плавкости системы свинец – селен. *Известия Академии наук СССР. Неорганические материалы*. 1966. Т. 2, № 7. С. 138–141.
28. Palosz B., Salje E. Lattice parameters and spontaneous strain in AX_2 polytypes: CdI_2 , PbI_2 , SnS_2 and SnSe_2 . *Journal of Applied Crystallography*. 1989. Vol. 22. P. 622–623.
29. Хімінець О. В., Баранова Л. П., Цигика В. В., Добош М. В., Хімінець В. В. Взаємодія і процеси склоутворення в системі GeS_2 – As_2S_3 . *Журнал неорганічної хімії*. 1988. Вип. 33, № 6. С. 1541–1545.
30. Klymovych O., Ivashchenko I., Oleksyuk I., Zmiy O., Lavrynyuk Z. Quasi-ternarysystem Cu_2Se – GeSe_2 – As_2Se_3 . *Journal of Phase Equilibria and Diffusion*. 2020. Vol. 41, № 2. P. 157–163.
31. Tomashyk V. Ternary Alloys Based on IV–VI and IV–VI₂ Semiconductors. *United Kingdom: CRC Press*, 2022. 382 p. DOI: <https://doi.org/10.1201/9781003123507>
32. Березнюк О., Семенюк В., Кньовець А., Когут Ю., Піскач Л. Фізико-хімічна взаємодія в системах Ag_2S – $\{\text{As}, \text{Sb}, \text{Bi}\}_2\text{S}_3$ – GeS_2 . *Проблеми хімії та сталого розвитку*. 2024. Вип. 3. С. 11–18. DOI: <https://doi.org/10.32782/pcsd-2024-3-2>
33. Блецкан Д. І. Кристалічні і склоутворюючі халькогеніди Si, Ge, Sn і сплави на їх основі: монографія. Т. 1. Ужгород : Закарпаття, 2004. 292 с.
34. Dra M., Mora Aznar T. Estudio de los mecanismos de cristalización primaria y eutéctica de aleaciones del sistema GeSe_2 – Sb_2Se_3 . Bellaterra, 1998. Thesis submitted for the degree of Doctor in Physics.
35. Zmiy O. F., Gulay L. D., Ostapyuk T. A., Klymovych O. S. Interaction of the components in the Ag_2Se – SnSe_2 – As_2Se_3 system. *Chemical Metals & Alloys*. 2008. Vol. 1. P. 115–119.
36. Mamedov Sh. G. The phase equilibria of the Cu_2SnS_3 – Sb_2S_3 system. *Bulletin of Tomsk State University. Chemistry Series*. 2020. Vol. 18. P. 18–26. DOI: <https://doi.org/10.17223/24135542/18/2>
37. Березнюк О., Смітюх О., Піскач Л. Система Cu_2S – Sb_2S_3 – SnS_2 . *Праці НТШ. Хімічні науки*. 2023. Т. LXXIII. С. 45–58. DOI: <https://doi.org/10.37827/ntsh.chem.2023.73.045>

REFERENCES:

1. Messina, S., Nair, M. T. S., Nair, P. K. (2009). Solar cells with Sb_2S_3 absorber films. *Thin Solid Films*. Vol. 517. P. 2503–2507. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2008.11.060>
2. Anatyshuk, L. I. (1979). Termoelementy i termoelektrycheskye ustroystva [Thermoelements and thermoelectric devices]. Kyiv: Naukova dumka. [in Ukrainian].
3. Srikanth, S., Suriyanarayanan, N., Prabakar, S., Balasubramanian, V., Kathirvel, D. (2011). Structural and optical properties of chemical bath deposited Sb_2S_3 thin films. *Advanced Applied Science Research*. Vol. 2, № 1. P. 95–104.
4. Kozma, A. A., Peresh, Ye. Yu., Barchii, I. Ye., Sabov, M. Yu., Haborets, N. Yi., Kun, H. V. (2014). Pro vzaimozv'язok termoelektrychnykh vlastyvostei binarnykh khalkohenediv pidhrupy arsenu z elementarny vykhidnymy komponentamy [On the relationship of thermoelectric properties of binary arsenic subgroup chalcogenides with elemental components]. *Naukovyi visnyk Uzhhorodskoho universytetu. Seriya: Khimiia – Scientific Bulletin of Uzhhorod University. Chemistry Series*, (1)31, 19–24. [in Ukrainian].
5. Nikolic, P. M., Popovic, Z. V. (1979). Some optical properties of GeS_2 single crystals. *Journal of Physics*. Vol. 12, № 12. P. 1151–1156.
6. Inoue, K., Matsuda, O., Murase, K. (1991). Raman spectra of tetrahedral vibrations in crystalline germanium dichalcogenides, GeS_2 and GeSe_2 , in high and low temperature forms. *Solid State Communications*. Vol. 79, № 11. P. 905–910.
7. 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. (2016). Electronic and optical properties of single crystal SnS_2 : an earth-abundant disulfide photocatalyst. *Journal of Materials Chemistry A*. Vol. 4. P. 1312–1318. DOI: <https://doi.org/10.1039/C5TA08214E>
8. Abrikosov, N. Kh., et al. (1975). Poluprovodnikovye khal'kogenidy i splavy na ikh osnove [Semiconducting chalcogenides and alloys based on them]. Moscow : Nauka.
9. Mullen, D. J. E., Nowacki, W. (1992). Refinement of the crystal structures of realgar AsS and orpiment As_2S_3 . *Phase Transit*. Vol. 38. P. 127–220.
10. Stergiou, A. C., Rentzeperis, P. J. (1985). The Crystal Structure of Arsenic Selenide, As_2Se_3 . *Zeitschrift für Kristallographie*. V. 173. P. 185–191.
11. Bayliss, P., Nowacki, W. (1972). Refinement of the crystal structure of stibnite Sb_2S_3 . *Zeitschrift für Kristallographie*. Vol. 135, № 2. P. 308–315.
12. Kyono, A., Hayakawa, A., Horiki, M. (2015). Selenium substitution effect on crystal structure of stibnite (Sb_2S_3). *Physics and Chemistry of Minerals*. Vol. 42, № 6. P. 475–490.
13. Lin, J.-C., Sharma, R. C., Chang, Y. A. (1996). The Bi–S (Bismuth–Sulfur) system. *Journal of Phase Equilibria*. Vol. 17, № 2. P. 132–139. DOI: <https://doi.org/10.1007/BF02665790>
14. Lundegaard, L. F., Makovicky, E., Boffa-Ballaran, T., et al. (2005). Crystal structure and cation lone electron pair activity of Bi_2S_3 between 0 and 10 GPa. *Physics and Chemistry of Minerals*. Vol. 32. P. 578–584. DOI: <https://doi.org/10.1007/s00269-005-0033-2>
15. Chen, Y., Liu, Y., Chu, M., Wang, L. (2014). Phase diagrams and thermodynamic descriptions for the Bi–Se and Zn–Se binary systems. *Journal of Alloys and Compounds*. Vol. 617. P. 423–428. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2014.08.001>
16. Sosovska, S. M., Yurchenko, O. M., Romanyuk, Y. E., Oleksyuk, I. D., Parasyuk, O. V. (2006). Phase diagram of the $\text{CdGa}_2\text{Se}_4\text{–Bi}_2\text{Se}_3$ system and growth of CdGa_2Se_4 single crystals. *Journal of Alloys and Compounds*. Vol. 417, Issues 1–2. P. 127–130. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2005.09.031>
17. Tsyun-khua, L., Pashinkin, A. S., Novoselova, A. V. (1963). Investigation of the Ge–S system. *Doklady Akademii nauk SSSR*. Vol. 151, № 6. P. 1335–1336.
18. Dittmar, G., Schäfer, H. (1975). Die Kristallstruktur von H.T.- GeS_2 . *Acta Crystallographica. Section B*. № 31. P. 2060–2064.
19. Dittmar, G., Schäfer, H. (1976). Die Kristallstruktur von L.T.- GeS_2 . *Acta Crystallographica. Section B*. Vol. 32, № 4. P. 1188–1192.
20. Gokhale, A. B., Abbaschian, R. (1990). The Ge–Se (germanium-selenium) system. *Bulletin of Alloy Phase Diagrams*. Vol. 11, № 3. P. 257–263.
21. Popovic, Z. V., Stolz, H. J. (1981). Infrared and Raman spectra of germanium dichalcogenides-II: GeSe_2 . *Physica Status Solidi B – Basic Solid State Physics*. Vol. 108. P. 153.
22. Villars, P. (1997). *Pearson's Handbook: Desk Edition*. Materials Park, Ohio: ASM International, Vol. 1–2. 2886 p.
23. Grzechnik, A., Stolen, S., Bakken, E., Grande, T., Mezouar, M. (2000). Structural transformations in three-dimensional crystalline GeSe_2 at high pressures and high temperatures. *Journal of Solid State Chemistry*. Vol. 150. P. 121–127.

24. Karakhanova, M. I., Pashinkin, A. S., Novoselova, A. V. (1966). O diagramme plavkosti olovo – sera. *Neorganicheskie materialy*. T. 2, № 6. S. 991–996.
25. Hazen, R. M., Finger, L. W. (1992). The crystal structures and compressibilities of layer minerals at high pressure. I. SnS_2 , berndtite. *Phase Transition*. Vol. 38. P. 127–220.
26. Guenter, J. R., Oswald, H. R. (1989). Neue polytype Form von Zinn(IV)-sulfid. *Journal of Applied Crystallography*. Vol. 22. P. 622–623.
27. Karakhanova, M. I., Pashinkin, A. S., Novoselova, A. V. (1966). O diagramme plavkosti sistemy svinets – selen [On the melting diagram of the lead – selenium system]. *Izvestiya Akademii nauk SSSR. Neorganicheskie materialy – Bulletin of the Academy of Sciences of the USSR. Inorganic Materials*, 2(7), 138–141.
28. Palosz, B., Salje, E. (1989). Lattice parameters and spontaneous strain in AX_2 polytypes: CdI_2 , PbI_2 , SnS_2 and SnSe_2 . *Journal of Applied Crystallography*. Vol. 22. P. 622–623.
29. Khiminets, O. V., Baranova, L. P., Tsygyka, V. V., Dobosh, M. V., Khiminets, V. V. (1988). Vzaiemodiia i protsesy sklo-utvorennia v systemi $\text{GeS}_2 - \text{As}_2\text{S}_3$ [Interaction and glass formation processes in the $\text{GeS}_2 - \text{As}_2\text{S}_3$ system]. *Zhurnal neorganichnoi khimii – Journal of Inorganic Chemistry*, 33(6), 1541–1545. [in Ukrainian].
30. Klymovych, O., Ivashchenko, I., Oleksyuk, I., Zmiy, O., Lavrynyuk, Z. (2020). Quasi-ternarysystem $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{GeSe}_2 - \text{As}_2\text{Se}_3$. *Journal of Phase Equilibria and Diffusion*. Vol. 41, № 2. P. 157–163.
31. Tomashyk, V. (2022). Ternary Alloys Based on IV–VI and IV–VI₂ Semiconductors. *United Kingdom: CRC Press*, 382 p. DOI: <https://doi.org/10.1201/9781003123507>
32. Berezniuk, O., Semeniuk, V., Knovets, A., Kohut, Yu., & Piskach, L. (2024). Fyzyko-khimichna vzaiemodiia v systemakh $\text{Ag}_2\text{S} - \{\text{As, Sb, Bi}\}_2\text{S}_3 - \text{GeS}_2$ [Physico-chemical interaction in the systems $\text{Ag}_2\text{S} - \{\text{As, Sb, Bi}\}_2\text{S}_3 - \text{GeS}_2$]. *Problemy khimii ta staloho rozvytku – Problems of Chemistry and Sustainable Development*, (3), 11–18. <https://doi.org/10.32782/pcsd-2024-3-2> [in Ukrainian].
33. Bletskan, D. I. (2004). Krystalichni i sklo-utvoriuiuchi khalkohenidy Si, Ge, Sn i splavy na yikh osnovi: monohrafiia. T. 1 [Crystalline and glass-forming chalcogenides of Si, Ge, Sn and their alloys: monograph. Vol. 1]. Uzhhorod: Zakarpattia. [in Ukrainian]
34. Dra, M., Mora Aznar, T. (1998). Estudio de los mecanismos de cristalización primaria y eutéctica de aleaciones del sistema $\text{GeSe}_2 - \text{Sb}_2\text{Se}_3$. Bellaterra, Thesis submitted for the degree of Doctor in Physics.
35. Zmiy, O. F., Gulay, L. D., Ostapyuk, T. A., Klymovych, O. S. (2008). Interaction of the components in the $\text{Ag}_2\text{Se} - \text{SnSe}_2 - \text{As}_2\text{Se}_3$ system. *Chemical Metals & Alloys*. Vol. 1. P. 115–119.
36. Mamedov, Sh. G. (2020). The phase equalibria of the $\text{Cu}_2\text{SnS}_3 - \text{Sb}_2\text{S}_3$ system. *Bulletin of Tomsk State University. Chemistry Series*. Vol. 18. P. 18–26. DOI: <https://doi.org/10.17223/24135542/18/2>
37. Berezniuk, O., Smityukh, O., & Piskach, L. (2023). Systema $\text{Cu}_2\text{S} - \text{Sb}_2\text{S}_3 - \text{SnS}_2$ [System $\text{Cu}_2\text{S} - \text{Sb}_2\text{S}_3 - \text{SnS}_2$]. *Pratsi NTSh. Khimichni nauky – Proceedings of Shevchenko Scientific Society. Chemical Sciences*, LXXIII, 45–58. <https://doi.org/10.37827/ntsh.chem.2023.73.045> [in Ukrainian].