


УДК: 546.683+546.811+546.22+546.23

^{1,2}Сабов М.Ю., к.х.н., доц.,  0000-0003-0346-0734;¹Сабов В.І., PhD.,  0000-0003-4223-7623.

ЗАКОНОМІРНОСТІ ФАЗОУТВОРЕННЯ В СИСТЕМАХ Tl – Sn – S(Se)

¹ДВНЗ «Ужгородський національний університет», кафедра неорганічної хімії, 88000, м. Ужгород, вул. Підгірна 46, Україна,²Закарпатський угорський університет імені Ференца Ракоці II, 90202, м. Берегове, пл. Кошута 6, Україна
e-mail: vitasabov@gmail.com

Дана робота присвячена систематизації даних про характер фізико-хімічної взаємодії у тернарних системах Tl – Sn – S та Tl – Sn – Se, окремі представники яких є перспективними термоелектричними та фотовольтаїчними матеріалами. Обидві системи характеризуються наявністю тернарних сполук з октаедричними $[\text{SnX}_6]^{4-}$ та тетраедричними $[\text{SnX}_4]^{4-}$ (X-S, Se) аніонними фрагментами. Особливістю їх є наявність інертної електронної пари у талію, а в окремих випадках і стануму ($\text{Tl}_4\text{SnS}_3(\text{Se}_3)$), що спричиняє структурні спотворення та сильну ангармонічність коливань кристалічної решітки. Внаслідок цього більш ефективно розсіюються фонони, забезпечуючи низьку теплопровідність, що підвищує термоелектричну добротність матеріалів. Крім того, сполукам типу $\text{Tl}_2\text{SnS}_3(\text{Se}_3)$ притаманна чітко виражена шарувата структура та оптимальна ширина забороненої зони, що відповідає теорії Шоклі-Квайссера для створення ефективних тонкошарових сонячних елементів. Аналіз фазових рівноваг показав, що у сульфідній системі кількість стабільних квазіподвійних перерізів обмежена через низьку термічну стабільність окремих фаз. Натомість внаслідок більшої кількості стабільних сполук у селенідній системі спостерігається більша кількість квазіподвійних перерізів, а структурна спорідненість окремих фаз спричиняє формування широких областей твердих розчинів. Це забезпечує вищу варіативність для цілеспрямованої оптимізації фізичних параметрів шляхом модифікації хімічного складу. Отже, селенідна система є більш перспективною для розробки функціональних матеріалів із заданими властивостями.

Ключові слова: сульфіди; квазіподвійні системи; селеніди; бінарні та тернарні сполуки.

Халькогеніди металів є одним із важливих класів матеріалів у неорганічному матеріалознавстві через їх широкий спектр напівпровідникових властивостей. Висока варіативність ширини забороненої зони, та структур (включаючи ацентричні, шаруваті 2D, тощо) забезпечують їх перспективність у найрізноманітніших галузях: фотовольтаїка, термоелектрика, сенсори ІЧ діапазону та жорсткого радіаційного випромінювання, нелінійна оптика, тощо [1-8]. Серед них не останнє місце займають тернарні фази за участі важких металів, зокрема, що реалізуються у системах Tl – Sn – S(Se) [9-11]. Обидві системи цікаві наявністю в них однотипних тернарних сполук із двома типами аніонних структурних фрагментів, а

саме октаедричних - $[\text{SnS}_6(\text{Se}_6)]^{4-}$ та тетраедричних - $[\text{SnS}_4(\text{Se}_4)]^{4-}$ [12]. До першого типу належать сполуки Tl_4SnX_3 та $\text{Tl}_2\text{Sn}_2\text{X}_3$, а до другого Tl_4SnX_4 , Tl_2SnX_3 та $\text{Tl}_2\text{Sn}_2\text{S}_5$ (де X – S, Se). Всі вони характеризуються наявністю у талію (Tl^+) $6s^2$ інертної електронної пари, що приводить до структурних спотворень які створюють сильну ангармонічність у коливаннях кристалічної решітки, що ефективно розсіює фонони та призводить до надзвичайно низької теплопровідності кристалічної решітки. Для сполук $\text{Tl}_4\text{SnS}_3(\text{Se}_3)$ даний ефект посилюється по причині наявності у стануму (Sn^{2+}) $5s^2$ інертної електронної пари. Дана особливість є важливим для термоелектричних матеріалів по причині

обернено пропорційної залежності термоелектричної добротності та теплопровідності [11]. Сполукам Tl_2SnS_3 (Se_3) притаманна чітко виражена шарувата структура [12], що у поєднанні із шириною забороненої зони [10], що лежить в межах оптимального оптичного вікна згідно теорії Шоклі-Квайссера [13], забезпечує можливість створення ефективних тонкошарових фотовольтаїчних елементів. Слід також звернути увагу на можливість налаштування параметрів халькогенідних матеріалів шляхом часткового заміщення структурних елементів. На додачу, враховуючи, що фізико-хімічною основою відпрацювання одержання матеріалів із оптимальними та відтворюваними параметрами є дані щодо фазових рівноваг у відповідних системах, систематизація даних щодо характеру взаємодії у системах $Tl-Sn-S(Se)$ є актуальною та становило мету даного дослідження.

Спільною рисою систем $Tl-Sn-S(Se)$ є наявність двох стабільних сполук ($SnS(Se)$ та $SnS_2(Se_2)$) у системі формуючій бінарній системі $Sn-S(Se)$ [14-15]. Щодо системи формуючої системи за участі талію та халькогену спостерігаються суттєві відмінності. Так у системі $Tl-S$ наявні 5 фаз, але лише одна термічно стабільна (Tl_2S) [16], а у системі $Tl-Se$ 2 термічно стабільні фази (Tl_2Se та $TlSe$) [17]. Однак, якщо станом моносульфід з моноселенідом та дисульфід з диселенідом практично ізоструктурні, то структури Tl_2S і Tl_2Se корінним чином відрізняються (таблиця 1). Перша з них кристалізується у гексагональній структурі, а друга у тетрагональній. Щодо тернарних сполук, у системах в основному формуються однотипні за стехіометрією сполуки. Є і винятки, так у селеновій системі не утворюється $Tl_2Sn_2Se_5$, натомість є відомості про сполуку $TlSnSe_2$, однак структурні дані, щодо нього у літературних джерелах відсутні.

Таблиця 1. Кристалохімічні дані бінарних та тернарних сполук систем $Tl-Sn-S(Se)$.

Сполука	ПГ	Z	Параметри кристалічної ґратки			
			a, Å	b, Å	c, Å	β , °
α -SnS	Pnma	4	11.200	3.987	4.334	
SnS_2	P-3m1	1	3.645		5.891	
α -SnSe	Pnma	4	11.502	4.153	4.450	
$SnSe_2$	P-3m1	1	3.8108		6.1410	
Tl_2S	R-3	27	12.150		18.190	
Tl_2Se	P4/ncc	4	8.54		12.71	
$TlSe$	I4/mcm	8	8.02		7.00	
Tl_4SnS_4	P12 ₁ /c1	4	8.357(3)	8.246(3)	15.334(5)	103.69(3)
Tl_2SnS_3	C12/m1	4	23.052(4)	3.8365(8)	7.386(2)	94.04(2)
$Tl_2Sn_2S_5$	C12/c1	4	11.115(2)	7.723(1)	11.492(2)	108.60(1)
Tl_4SnS_3	P4/ncc	4	8.305(1)		12.647(3)	
$Tl_2Sn_2S_3$	C12/c1	4	13.887(7)	7.742(4)	7.267(4)	105.39(3)
Tl_4SnSe_4	P12 ₁ /c1	4	8.481(2)	8.411(2)	15.800(5)	102.39(2)
Tl_2SnSe_3	Pnam	8	8.051(3)	8.169(3)	21.24(1)	
Tl_4SnSe_3	P4/ncc	4	8.522(2)		12.722(6)	

Примітка: кристалохімічні параметри наведені згідно [12], окрім сполуки $Tl_2Sn_2S_3$ [18].

Тернарні сполуки однакової стехіометрії, як правило, ізоструктурні. Виключенням є сполуки Tl_2SnS_3 та Tl_2SnSe_3 , перша з яких кристалізується у моноклінній сингонії, а друга – ромбічній. Також відсутні структурні дані, щодо $Tl_2Sn_2Se_3$ яка існує у вузькому температурному інтервалі [19]. Тернарні сполуки в системі $Tl-Sn-S$

формується на квазіподвійних перерізах Tl_2S-SnS та Tl_2S-SnS_2 [20, 21]. Із п'яти тернарних сполук термічно стабільними є лише Tl_4SnS_4 та Tl_2SnS_3 , що обмежує кількість квазіподвійних систем (рис. 1). Наявність лише 3 бінарних та 2 тернарних сполук з конгруентним характером плавлення, лімітує кількість квазіподвійних

систем, кількість яких за правилами триангуляції мала становити 9. Однак підтверджено квазіподвійність 8 перерізів представлених на рис.1. Це менше як передбачається за правилами триангуляції. Однак, у зразках концентраційної площини Sn – Tl – Tl₂S – SnS виявлено рефлекси, зокрема перитектичної сполуки Tl₂Sn₂Se₃, що вказує на те, що у даній концентраційній площині у підсолідусній області квазіподвійними будуть перерізи на основі перитектичних тернарних фаз, а не на основі стабільних бінарних та простих сполук.

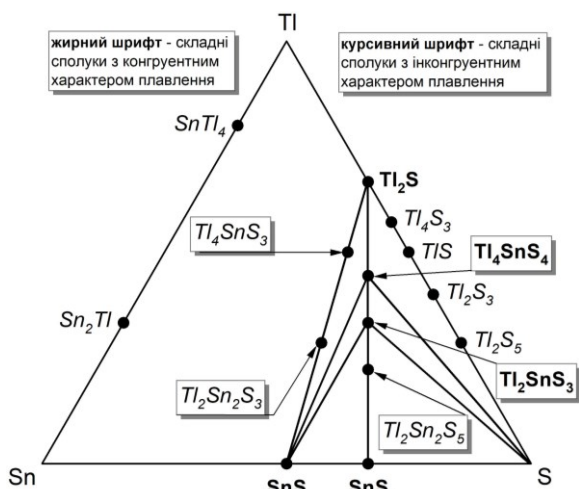


Рис. 1. Квазіподвійні перерізи у потрійній системі Tl – Sn – S.

Для всіх квазіподвійних систем характерним є вузькі області розчинності на основі вихідних компонентів (до 5 мол.%) [20]. Области гомогенності двох сполук, що плавляться конгруентно (Tl₄SnS₄ та Tl₂SnS₃) в межах перерізу Tl₂S – SnS₂ не перевищують 2 мол.% [12].

Основною відмінністю системи Tl – Sn – Se (рис.2) є ізоструктурність Tl₂Se, Tl₄SnSe₃, що спричиняє формування неперервного ряду твердих розчинів на ділянці Tl₂Se-Tl₄SnSe₃ перерізу SnSe – Tl₂Se [19]. В цілому квазіподвійні системи за участі тернарних сполук характеризуються ширшими областями розчинності з їхнього боку як у подібних в системі Tl – Sn – S. Наявність більшої кількості термічно стабільних бінарних (SnSe, SnSe₂, Tl₂Se, TlSe) та тернарних (Tl₄SnSe₄, Tl₂SnSe₃, Tl₄SnSe₃) сполук обумовлює більшу кількість квазіподвійних систем (згідно правил

триангуляції 13). Якщо порівняти прилеглі до бінарної системи Sn – Tl області сіркової та селенової потрійних систем, то у селеновій системі вона відтинається системою в якій наявна сполука з конгруентним характером плавлення. На основі нього у концентраційній площині Sn – Tl – Tl₂Se – SnSe формуються квазіподвійні системи (Tl₄SnSe₃ – Tl, Tl₄SnSe₃ – Sn) із широкими (40-60 мол.%) областями гомогенності на основі тернарної сполуки. В цілому кількість квазіподвійних систем у потрійній системі Tl – Sn – Se узгоджується із загальноприйнятими правилами триангуляції і становить 13.

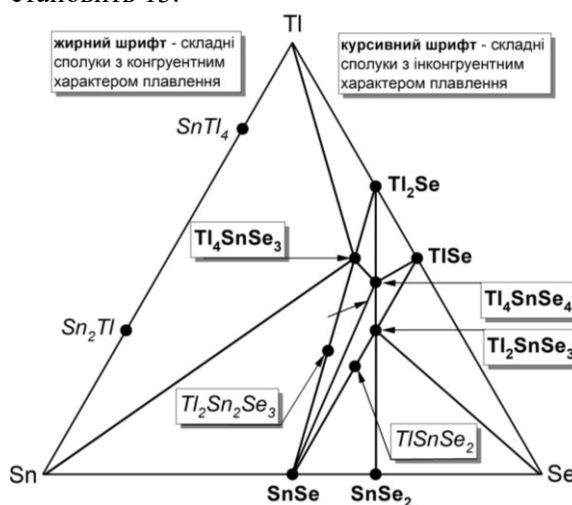


Рис.2. Квазіподвійні перерізи у потрійній системі Tl – Sn – Se.

Отже, за результатом даних щодо характеру взаємодії у системах Tl – Sn – S(Se) встановлено, що незважаючи на однотипність за стехіометрією більшості сполук, що в них реалізуються, внаслідок відмінностей кристалічних структур та термічної стабільності окремих представників, для системи Tl – Sn – Se притаманна більша варіативність щодо оптимізації фізичних параметрів шляхом модифікації складу.

Конфлікт інтересів. Автори зазначають про відсутність конфлікту інтересів.

Внесок авторів. Концептуалізація – Сабов М.Ю.; методологія та дослідження – Сабов М.Ю., Сабов В.І.; написання оригінального тексту – Сабов М.Ю., Сабов В.І.; редагування та візуалізація – Сабов В.І.

Список використаних джерел

1. Mallick D., Ghosh S., Chen A., Liao J., Yoo J., Lu Q., Randolph S.J., Retterer S.T., Eres Gy., Chen Y.P., Rokhinson L.P., Brahlek M., Moore R.G. Next-generation electronics by co-design with chalcogenide materials. *npj Spintronics*. 2025, 3(1). 41. Doi: 10.1038/s44306-025-00106-y.
2. Anupam G., Gyeongbae P., Unyong j. Layer-Structured Anisotropic Metal Chalcogenides: Recent Advances in Synthesis, Modulation, and Applications. *Chem. Rev.* 2023, 123(7). 3329 – 3442. Doi: 10.1021/acs.chemrev.2c00455.
3. Shankar M.R., Prabhu A.N. A review on structural characteristics and thermoelectric properties of mid-temperature range Chalcogenide-based thermoelectric materials. *Journal of Materials Science*. 2023, 58(8). 1-43. Doi: 10.1007/s10853-023-09028-8.
4. Perryman J.T., Velázquez J.M. Design Principles for Multinary Metal Chalcogenides: Toward Programmable Reactivity in Energy Conversion. *Chem. Mater.* 2021, 33(18). 7133–7147. Doi: 10.1021/acs.chemmater.1c01983.
5. Liu Zh., Peters J., Nguyen S., Sebastian M., Wessels B., Wang Sh., Jin H., Im J., Freeman F., Kanatzidis M. Characterization of thallium-based ternary semiconductor compounds for radiation detection. *SPIE, Proc. Hard X-Ray, Gamma-Ray, and Neutron Detector Physics XIV*. 2012, 8507. Doi: 10.1117/12.928325.
6. Puthran, S., Hegde, G.S. & Prabhu, A.N. Review of Chalcogenide-Based Materials for Low-, Mid-, and High-Temperature Thermoelectric Applications. *J. Electron. Mater.* 2024, 53. 5739–5768. Doi: 10.1007/s11664-024-11310-76.
7. Fabini D., Koerner M., Seshadri R. Candidate Inorganic Photovoltaic Materials from Electronic Structure-Based Optical Absorption and Charge Transport Proxies. *Chem. Mater.* 2019, 31(5). 1561–1574. Doi: 10.1021/acs.chemmater.8b04542.
8. Chung I., Kanatzidis M. Metal Chalcogenides: A Rich Source of Nonlinear Optical Materials. *Chem. Mater.* 2014, 26(1). 849–869. Doi: 10.1021/cm401737s.
9. Dobrozhan O., Kousar S., Tewari G.C., Karppinen M. Thermoelectric metal chalcogenides: a platform for anion mixing studies. *Dalton Trans.* 2026, 1477–9226. Doi: 10.1039/D6DT00272B.
10. Alhussain H., Ferjani H., Smida Y.Ben. First-Principles Calculations to Investigate the Ground State, Mechanical Stability, Electronic Structure, and Optical Properties of Tl_2SnX_3 ($X = S, Se, Te$). *Cryst. Res. Technol.* 2024, 59. 2300340. Doi: 10.1002/crat.202300340.
11. Wei, J., Yang, L., Ma, Z., Song P., Zhang M., Ma J., Yang F., Wang X. Review of current high-ZT thermoelectric materials. *J Mater. Sci.* 2020, 55. 12642–12704. Doi: 10.1007/s10853-020-04949-0.
12. Системи Tl_2X-BX_2 , Tl_2X-BX ($B - Si, Ge, Sn, Pb$; $X - S, Se, Te$): фазові рівноваги та кристалічна структура проміжних сполук: монографія / Барчій І.Є., Малаховська Т.О., Переш Є.Ю., Сабов М.Ю., Філеп М.Й. Ужгород: Вид-во УжНУ «Говерла», 2019. С.100.
13. Rühle S. Tabulated values of the Shockley–Queisser limit for single junction solar cells. *Solar Energy*. 2016, 130. 139–147. Doi: 10.1016/j.solener.2016.02.015.
14. Sharma R.C., Chang Y.A. The S-Sn (Sulfur-Tin) system. *Bull. Alloy Phase Diagram*. 1986, 7(3). 269–273. Doi: 10.1007/BF02869004.
15. Sharma R.C., Chang Y.A. The Sn-Se (Selenium-Tin) system. *Bull. of Alloy Phase Diagram*. 1986, 7(1). 68–72. Doi: 10.1007/BF02874984.
16. Kabre S., Guitlard M., Fhahaut S. Sur le diagramme de phases du system thallium – soufre. *C. R. Acad. Sci. Paris*. 1974, 16. 1043–1046.
17. Okamoto H. Se-Tl (Selenium-Thallium). *J. Phase Equilib. Diff.* 2011, 32(6). 570. Doi: 10.31399/asm.hb.v03.a0006204.
18. Del Bucchia S., Jumas J.C., Philippot E., Maurin M. Structure Cristalline du Sulfure d'Étain(II) et de Thallium(I) $Tl_2Sn_2S_3$. *Z. anorg. allg. Chem.* 1982, 487. 199–206. Doi: 10.1002/zaac.19824870118.
19. Малаховська Т.О., Сабов М.Ю., Барчій І.Є., Переш Є.Ю. Фазові рівноваги в системі $Tl_2Se-SnSe$, одержання та властивості монокристалів сполуки Tl_4SnSe_3 . *Укр. хім. журн.* 2009, 75(2). 89–91.
20. Малаховська-Росоха Т.О. Системи $Tl-Sn(Pb)-S(Se, Te)$: фазові рівноваги, одержання монокристалів тернарних сполук та їх властивості: автореф. дис. на здобуття наук. ступеня канд. хім. наук: 02.00.01, УжНУ. Ужгород. 2009.
21. Малаховська Т.О., Сабов М.Ю., Переш Є.Ю. Триангуляція системи $Tl-Sn-S$. *Наук. вісник Ужгород. ун-ту (Сер. Хімія)*. 2006, 15(1). 18–20.
22. Малаховська Т.О., Янкович О.М., Сабов М.Ю., Переш Є.Ю. Триангуляція системи $Tl-Sn-Se$. *Наук. вісник Волинського у-ту. Сер. "Хімія"*. 2008, 13. 16–20.
23. Малаховська Т.О., Погодін А.І., Філеп М.Й., Сабов М.Ю., Мункачі О.Й., Стасюк Ю.М., Барчій І.Є. Вивчення фізико-хімічної взаємодії в системі $Se-SnSe_2-Tl_2SnSe_3$. *Наук. вісник Ужгород. ун-ту (Сер. Хімія)*. 2018, 40(2). 31–36. Doi: 10.24144/2414-0260.2018.2.31-36.

Стаття надійшла до редакції: 30.04.2026 р.; прийнята до друку 18.05.2026 р.; опублікована 29.05.2026 р.

REGULARITIES of PHASE FORMATION in Tl – Sn – S(Se) SYSTEMS

^{1,2}Sabov M.Yu., ¹Sabov V.I.¹*Uzhhorod National University, Department of inorganic chemistry,
Uzhhorod, Pidhirna str.46, 88000, Ukraine,*²*Ferenc Rakoczi II Transcarpathian Hungarian University,
Kossuth Sq. 6, Beregove, 90202, Ukraine
e-mail: vitasabov@gmail.com*

The work is dedicated to the systematization of data regarding the nature of physicochemical interaction in the ternary systems Tl – Sn – S and Tl – Sn – Se, certain representatives of which are promising thermoelectric and photovoltaic materials. Both systems are characterized by the presence of ternary compounds with octahedral $[\text{SnX}_6]^{4-}$ and tetrahedral $[\text{SnX}_4]^{4-}$ (X – S, Se) anionic fragments. A specific feature of these compounds is the presence of a lone electron pair in thallium, and in some cases, tin ($\text{Tl}_4\text{SnS}_3(\text{Se}_3)$), which causes structural distortions and strong anharmonicity of crystal lattice vibrations. This effect effectively scatters phonons, ensuring low thermal conductivity, which increases the thermoelectric figure of merit of the materials. Furthermore, compounds of the $\text{Tl}_2\text{SnS}_3(\text{Se}_3)$ type possess a distinct layered structure and an optimal band gap width consistent with the Shockley-Queisser theory for the development of efficient thin-film solar cells. Phase equilibrium analysis showed that in the sulfide system, the number of stable quasi-binary sections is limited due to the low thermal stability of individual phases. Conversely, due to a greater number of stable compounds in the selenide system, a higher number of quasi-binary sections is observed, and the structural affinity of certain phases—absent in the sulfur system—leads to the formation of wide ranges of solid solutions. This provides greater variability for the targeted optimization of physical parameters through chemical composition modification. Consequently, the selenide system is more promising for the development of functional materials with predetermined properties.

Keywords: sulfides; quasi-binary systems; selenides; binary and ternary compounds.

References

1. Mallick D., Ghosh S., Chen A., Liao J., Yoo J., Lu Q., Randolph S.J., Retterer S.T., Eres Gy., Chen Y.P., Rokhinson L.P., Brahlek M., Moore R.G. Next-generation electronics by co-design with chalcogenide materials. *npj Spintronics*. 2025, 3(1). 41. Doi: 10.1038/s44306-025-00106-y.
2. Anupam G., Gyeongbae P., Unyong j. Layer-Structured Anisotropic Metal Chalcogenides: Recent Advances in Synthesis, Modulation, and Applications. *Chem. Rev.* 2023, 123(7). 3329 – 3442. Doi: 10.1021/acs.chemrev.2c00455.
3. Shankar M. R., Prabhu A. N. A review on structural characteristics and thermoelectric properties of mid-temperature range Chalcogenide-based thermoelectric materials. *Journal of Materials Science*. 2023, 58(8). 1-43. Doi: 10.1007/s10853-023-09028-8.
4. Perryman J. T., Velázquez J. M. Design Principles for Multinary Metal Chalcogenides: Toward Programmable Reactivity in Energy Conversion. *Chem. Mater.* 2021, 33(18). 7133–7147. Doi: 10.1021/acs.chemmater.1c01983.
5. Liu Zh., Peters J., Nguyen S., Sebastian M., Wessels B., Wang Sh., Jin H., Im J., Freeman F., Kanatzidis M. Characterization of thallium-based ternary semiconductor compounds for radiation detection. *SPIE, Proc. Hard X-Ray, Gamma-Ray, and Neutron Detector Physics XIV*. 2012, 8507. Doi: 10.1117/12.928325.
6. Puthran, S., Hegde, G.S. & Prabhu, A.N. Review of Chalcogenide-Based Materials for Low-, Mid-, and High-Temperature Thermoelectric Applications. *J. Electron. Mater.* 2024, 53. 5739–5768. Doi: 10.1007/s11664-024-11310-76.
7. Fabini D., Koerner M., Seshadri R. Candidate Inorganic Photovoltaic Materials from Electronic Structure-Based Optical Absorption and Charge Transport Proxies. *Chem. Mater.* 2019, 31(5). 1561–1574. Doi: 10.1021/acs.chemmater.8b04542.
8. Chung I., Kanatzidis M. Metal Chalcogenides: A Rich Source of Nonlinear Optical Materials. *Chem. Mater.* 2014, 26(1). 849–869. Doi: 10.1021/cm401737s.

9. Dobrozhan O., Kousar S., Tewari G.C., Karppinen M. Thermoelectric metal chalcogenides: a platform for anion mixing studies. *Dalton Trans.* 2026, 1477–9226. Doi: 10.1039/D6DT00272B.
10. Alhussain H., Ferjani H., Smida Y.Ben. First-Principles Calculations to Investigate the Ground State, Mechanical Stability, Electronic Structure, and Optical Properties of Tl_2SnX_3 ($X = S, Se, Te$). *Cryst. Res. Technol.* 2024, 59. 2300340. Doi: 10.1002/crat.202300340.
11. Wei, J., Yang, L., Ma, Z., Song P., Zhang M., Ma J., Yang F., Wang X. Review of current high-ZT thermoelectric materials. *J Mater. Sci.* 2020, 55. 12642–12704. Doi: 10.1007/s10853-020-04949-0.
12. Systemy Tl_2X-BX_2 , Tl_2X-BX ($B = Si, Ge, Sn, Pb$; $X = S, Se, Te$): fazovi rivnovahy ta krystalichna struktura promiznykh spoluk: monohrafiia / Barchii I.Ye., Malakhovska T.O., Peresh Ye.Yu., Sabov M.Yu., Filep M.Y. Uzhhorod: Vyd-vo UzhNU «Hoverla», 2019. S.100 (in Ukr).
13. Rühle S. Tabulated values of the Shockley–Queisser limit for single junction solar cells. *Solar Energy.* 2016, 130. 139–147. Doi: 10.1016/j.solener.2016.02.015.
14. Sharma R.C., Chang Y.A. The S-Sn (Sulfur-Tin) system. *Bull. Alloy Phase Diagram.* 1986, 7(3). 269–273. Doi: 10.1007/BF02869004.
15. Sharma R.C., Chang Y.A. The Sn-Se (Selenium-Tin) system. *Bull. of Alloy Phase Diagram.* 1986, 7(1). 68–72. Doi: 10.1007/BF02874984.
16. Kabre S., Guitlard M., Fhahaut S. Sur le diagramme de phases du system thallium – soufre. *C. R. Acad. Sci. Paris.* 1974, 16. 1043–1046.
17. Okamoto H. Se-Tl (Selenium-Thallium). *J. Phase Equilib. Diff.* 2011, 32(6). 570. Doi: 10.31399/asm.hb.v03.a0006204.
18. Del Bucchia S., Jumas J.C., Philippot E., Maurin M. Structure Cristalline du Sulfure d'Étain(II) et de Thallium(I) $Tl_2Sn_2S_3$. *Z. anorg. allg. Chem.* 1982, 487. 199–206. Doi: 10.1002/zaac.19824870118.
19. Malakhovska T.O., Sabov M.Yu., Barchii I.Ye., Peresh Ye.Yu. Fazovi rivnovahy v systemi $Tl_2Se-SnSe$, oderzhannia ta vlastyvoli monokrystaliv spoluky Tl_4SnSe_3 . *Ukr. khim. zhurn.* 2009, 75(2). 89–91 (in Ukr).
20. Malakhovska-Rosokha T.O. Systemy $Tl-Sn(Pb)-S(Se, Te)$: fazovi rivnovahy, oderzhannia monokrystaliv ternarnykh spoluk ta yikh vlastyvoli: avtoref. dys. na zdobuttia nauk. stupenia kand. khim. nauk: 02.00.01, UzhNU. Uzhhorod. 2009 (in Ukr).
21. Malakhovska T.O., Sabov M.Yu., Peresh Ye.Yu. Trianhuliatsiia systemy $Tl-Sn-S$. *Nauk. visnyk Uzhhorod. un-tu (Ser. Khimiia).* 2006, 15(1). 18–20 (in Ukr).
22. Malakhovska T.O., Yankovych O.M., Sabov M.Yu., Peresh Ye.Yu. Trianhuliatsiia systemy $Tl-Sn-Se$. *Nauk. visnyk Volynskoho u-tu. Ser. "Khimiia".* 2008, 13. 16–20 (in Ukr).
23. Malakhovska T.O., Pohodin A.I., Filep M.Y., Sabov M.Yu., Munkachi O.Y., Stasiuk Yu.M., Barchii I.Ye. (2018). Vyvchennia fizyko-khimichnoi vzaiemodii v systemi $Se-SnSe_2-Tl_2SnSe_3$. *Nauk. visnyk Uzhhorod. un-tu (Ser. Khimiia).* 2018, 40(2). 31–36. Doi: 10.24144/2414-0260.2018.2.31-36 (in Ukr).