

УДК 546.683.1+546.682+546.185+546.23+546.05+544.016.2+548.734

Барчій І.С.¹, д.х.н., проф.; Федорчук А.О.², д.х.н., проф.; Погодін А.І.¹, к.х.н., с.н.с.;
Філеп М.Й.¹, к.х.н., с.н.с.; Малаховська Т.О.¹, к.х.н., с.н.с.; Стерчо І.П.¹, к.х.н., доц.;
Чундак С.Ю.¹, д.х.н., проф.; Буштин А.В.¹, студ.

ФАЗОУТВОРЕННЯ НА ОСНОВІ СПОЛУКИ $TlInP_2Se_6$

¹ДВНЗ «Ужгородський національний університет», вул. Підгірна 46,
м. Ужгород, 88000, Україна;

²Національний університет ветеринарної медицини та біотехнології
ім. С.З. Гжицького, вул. Пекарська 50, м. Львів, 79010, Україна
e-mail: igor.barchiy@uzhnu.edu.ua

Створення основ цілеспрямованого синтезу нових складних неорганічних речовин для потреб електронної техніки залишається пріоритетним напрямком наукових досліджень в області неорганічного матеріалознавства [1-4]. Значна увага науковців приділяється халькогенідним сполукам типу $M_2P_2X_6$ (де X – S, Se), які володіють перспективними властивостями (сегнетоелектричними, п'єзоелектричними, електрооптичними, термоелектричними), що робить їх конкурентоспроможними при виготовленні функціональних матеріалів [5-11]. У відповідності до напрямків «хімічного дизайну» [12], розширення кола сполук та покращення їх властивостей у складі сполук $M_2P_2X_6$ можливе шляхом гетеровалентного заміщення: два йони металу M^{2+} , які формують катіонну підґратку кристалічної структури, заміщують на два різнойменні йони $M1^+$ та $M2^{3+}$. Формування граничних твердих розчинів на основі складних сполук $M1M2P_2X_6$ сприяє одержанню матеріалів із однаковою структурою та різним хімічним складом, що дає можливість цілеспрямовано змінювати їх властивості. З огляду на вищенаведене, вивчення процесів фазоутворення в межах існування проміжної сполуки $TlInP_2Se_6$ вздовж ізотермічних перерізів $In_2Se_3-TlInP_2Se_6$, $TlInP_2Se_6-Tl_4P_2Se_6$, $TlInSe_2-TlInP_2Se_6$, $TlInP_2Se_6-In_4(P_2Se_6)_3$ з метою встановлення меж існування твердих розчинів (ТР) на основі складних селенідів, вивчення механізмів їх формування, одержання зразків композитних матеріалів на основі ТР для подальшого вивчення оптичних та електрофізичних властивостей є

актуальним як з теоретичної точки зору, так і для практичного застосування.

При взаємодії Талію з Селеном утворюються декілька сполук з різною хімічною стійкістю: Tl_2Se ($T_{пл} = 663$ К), $TlSe$ ($T_{пл} = 603$ К), Tl_2Se_3 (утворюється за перитектичною реакцією в інтервалі температур 547-553 К і має поліморфне перетворення при 465 К) [13-16]. У системі $In-Se$ встановлено утворення чотирьох проміжних бінарних сполук: In_2Se (плавиться інконгруентно при 813 К), $InSe$ (плавиться конгруентно при 933 К), In_5Se_6 (плавиться інконгруентно при 933 К), In_2Se_3 (плавиться конгруентно при 1173 К) [17, 18]. Система $P-Se$ характеризується утворенням двох сполук P_4Se_3 (плавиться інконгруентно при 573 К) та P_2Se_3 (плавиться інконгруентно при 543 К) [19]. На політермічному перерізі $Tl_2Se-P_2Se_3$ авторами [20-22] зафіксовано утворення сполуки складу Tl_3PSe_4 . Потрійна система $Tl_2Se-In_2Se_3-P_2Se_4$ утворена системами $Tl_2Se-In_2Se_3$, $Tl_2Se-P_2Se_4$, $In_2Se_3-P_2Se_4$. Система $Tl_2Se-In_2Se_3$ характеризується формуванням двох проміжних тернарних сполук: $TlInSe_2$ – плавиться конгруентно при 1023 К [23, 24] та $TlIn_5Se_8$ – утворюється за перитектичною реакцією $L+In_2Se_3 \leftrightarrow TlIn_5Se_8$ при 1029 К. Сполука $TlInSe_2$ кристалізується у тетрагональній сингонії $I4/mcm$, параметри елементарної комірки $a = 8.064(3)$, $c = 6.833(4)$ Å [25]. При співвідношенні взаємодіючих компонентів 2 до 1 у системі $Tl_2Se-P_2Se_4$ утворюється проміжна тернарна сполука $Tl_4P_2Se_6$ з конгруентним характером плавлення при 758 К, яка при 593 К зазнає поліморфного. Сполука $Tl_4P_2Se_6$

кристалізується у моноклінній сингонії $P12_1/c1$, параметри елементарної комірки $a = 12.216(5)$, $b = 9.038(3)$, $c = 12.300(5)$ Å, $\beta = 98,9(1)$ [26]. Відповідно до результатів роботи [27] система In_2Se_3 - P_2Se_4 характеризується утворенням за синтетичною реакцією $L1+L2 \leftrightarrow \text{In}_4(\text{P}_2\text{Se}_6)_3$ при 880 К сполуки $\text{In}_4(\text{P}_2\text{Se}_6)_3$, яка зазнає поліморфного перетворення при 703 К. На перетині перерізів $\text{Tl}_4\text{P}_2\text{Se}_6$ - $\text{In}_4(\text{P}_2\text{Se}_6)_3$ та TlInSe_2 - P_2Se_4 у системі Tl_2Se - In_2Se_3 - P_2Se_4 утворюється тетрарна сполука $\text{TlInP}_2\text{Se}_6$, що плавиться конгруентно при 875 К [28]. Складні селеніди з конгруентним характером плавлення, які характерні для системи Tl-In-P-Se представлені на рис. 1.

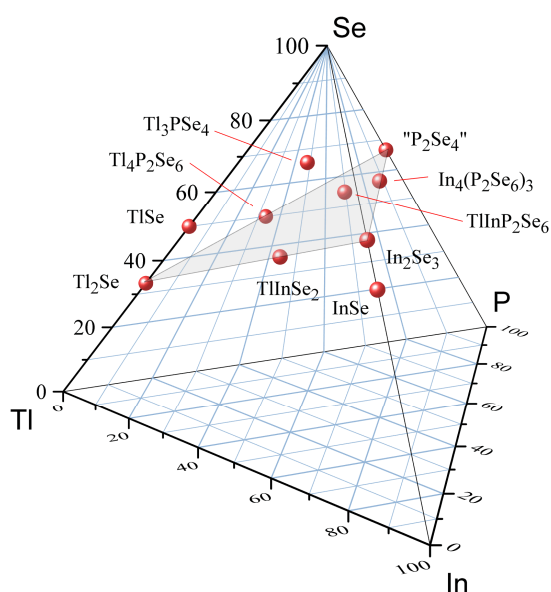


Рис. 1. Складні селеніди з конгруентним характером плавлення в системі Tl-In-P-Se .

Експериментальна частина

Сполуки $\text{TlInP}_2\text{Se}_6$, $\text{Tl}_4\text{P}_2\text{Se}_6$, $\text{In}_4(\text{P}_2\text{Se}_6)_3$, TlInSe_2 одержували прямим одно-температурним методом у вакуумованих до 0.13 Па кварцових ампулах шляхом сплавлення стехіометричних кількостей бінарного Tl_2Se з елементарними Індієм, Фосфором та Селеном. Для синтезу використовували елементарні компоненти чистотою не менше 99.999%. Синтез сплавів твердих розчинів (ТР) здійснювали сплавленням необхідних кількостей $\text{TlInP}_2\text{Se}_6$ (95 мол.%) з сполуками $\text{Tl}_4\text{P}_2\text{Se}_6$ (5 мол.%),

$\text{In}_4(\text{P}_2\text{Se}_6)_3$ (5 мол.%), Tl_2Se (5 мол.%), TlInSe_2 (5 мол.%), In_2Se_3 (5 мол.%), $\text{In}_4(\text{P}_2\text{Se}_6)_3$ (5 мол.%). Максимальні температури синтезу, в залежності від системи, складали 923-1173 К. Швидкість нагрівання до максимальної температури – 50 К/годину, витримка при максимальній температурі 72 години. Для приведення сплавів в рівноважний стан здійснювали їх гомогенізацію протягом 120 годин при 573 К з наступним загартуванням у «льодяній воді». Лінійність процесів нагрівання та охолодження підтримували програматором РІФ-101. Були одержані склади твердих розчинів:

- $0.95\text{TlInP}_2\text{Se}_6 + 0.05\text{Tl}_4\text{P}_2\text{Se}_6 = \text{Tl}_{1.15}\text{In}_{0.95}\text{P}_2\text{Se}_6$
- $0.95\text{TlInP}_2\text{Se}_6 + 0.05\text{In}_4(\text{P}_2\text{Se}_6)_3 = \text{Tl}_{0.95}\text{In}_{1.0165}\text{P}_2\text{Se}_6$
- $0.95\text{TlInP}_2\text{Se}_6 + 0.05\text{Tl}_2\text{Se} = \text{Tl}_{1.05}\text{In}_{0.95}\text{P}_{1.9}\text{Se}_{5.75} = \text{Tl}_{1.096}\text{In}_{0.991}\text{P}_{1.98}\text{Se}_6$
- $0.95\text{TlInP}_2\text{Se}_6 + 0.05\text{TlInSe}_2 = \text{TlIn}_{1.05}\text{P}_2\text{Se}_{6.1} = \text{Tl}_{0.96}\text{In}_{1.03}\text{P}_{1.97}\text{Se}_6$
- $0.95\text{TlInP}_2\text{Se}_6 + 0.05\text{In}_2\text{Se}_3 = \text{Tl}_{0.95}\text{In}_{1.05}\text{P}_{1.9}\text{Se}_{5.85} = \text{Tl}_{0.98}\text{In}_{1.08}\text{P}_{1.95}\text{Se}_6$

Рентгеноструктурні дослідження сполуки $\text{TlInP}_2\text{Se}_6$ та сплавів твердих розчинів проводили на автоматичному дифрактометрі ДРОН 4-13 ($\text{CuK}\alpha$ -випромінювання, Ni -фільтр, діапазон кутів – $10 \div 60$ 2θ , крок 0.01) та рентгенівської камери Guinier Huber G670 (за методом Гін'є на проходження $\text{CuK}\alpha$). Кристалохімічні структурні розрахунки здійснювали з використанням пакету програм WinCSD [29].

Результати та їх обговорення

Уточнення структурних параметрів сполуки $\text{TlInP}_2\text{Se}_6$ та сплавів твердих розчинів проводили шляхом порівняння теоретично розрахованого профілю та експериментальною дифрактограмою з використанням метода Рітвельда (табл. 1). Як вихідну структуру брали дані роботи [1].

В структурі сполуки $\text{TlInP}_2\text{Se}_6$ (є похідною від структури $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$) можна виділити шари з груп атомів $[\text{P}_2\text{Se}_6]^{4-}$ у вигляді двох зрощених тетраєдрів, які формують аніонну підгратку (рис. 2). Атоми катіонів займають положення проміж шарів з атомів аніонних груп. Друге координаційне

оточення (ДКО) [30, 31] атомів аніонної групи в структурі сполуки $TlInP_2Se_6$ представлено у вигляді сильно викривленого гексагонального аналога кубооктаедра. Катіони In^{3+} зміщуються в бік тетраедричних порожнин і знаходяться на межі поділу

тетраедричних та октаедричних порожнин, катіони Tl^+ зміщуються в бік октаедричних порожнин. Також катіони In^{3+} розташовуються на одній площині з центрами аніонних груп $[P_2Se_6]^{4-}$, катіони Tl^+ дещо зміщуються відносно даної площини.

Таблиця 1. Кристалохімічні параметри сполуки $TlInP_2Se_6$

Сполука	Сингонія, пр. гр.	Параметри елементарної комірки
$TlInP_2Se_6$ [1]	триклінна, <i>P</i> -1 (2)	$a = 6.4310(14)$, $b = 7.5002(16)$, $c = 12.124(3)$ Å $\alpha = 100.553(5)$, $\beta = 93.735(5)$, $\gamma = 113.451(4)$
$TlInP_2Se_6$ [32,33]	триклінна, <i>P</i> -1 (2)	$a = 6.4488(7)$, $b = 7.5420(9)$, $c = 12.166(2)$ Å, $\alpha = 100.72(0)$, $\beta = 93.63(0)$, $\gamma = 113.32(0)$, $V = 527.7$ Å ³

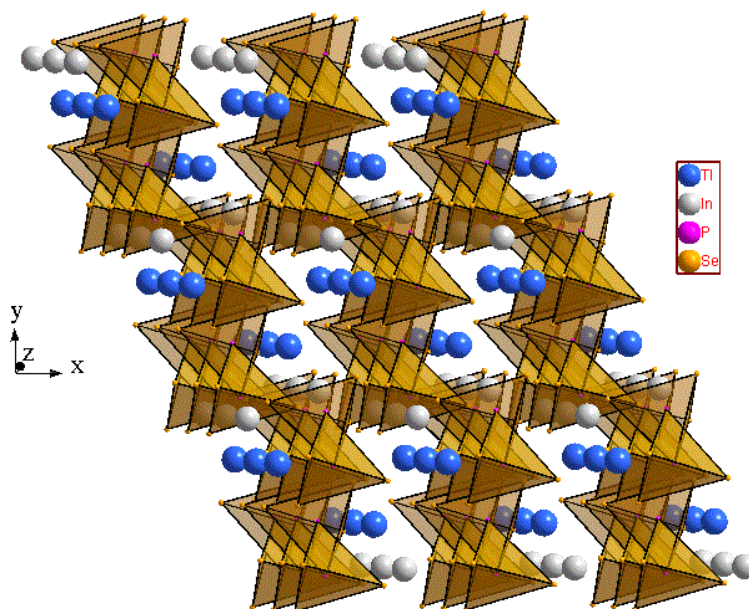


Рис. 2. Розташування полієдрів $[P_2Se_6]^{4-}$ в структурі сполуки $TlInP_2Se_6$.

Кристалохімічні параметри сплавів твердих розчинів на основі сполуки $TlInP_2Se_6$ наведено в табл. 2 (рис. 3). При переході від базової матричної структури $TlInP_2Se_6$ до

твердих розчинів спостерігається незначне зменшення об'єму елементарної комірки (від $V = 527.7$ Å³ до 523.9 Å³), що вказує на утворення дефектів у базовій структурі.

Таблиця 2. Параметри кристалічної ґратки твердих розчинів на основі сполуки $TlInP_2Se_6$

	$Tl_{1.15}In_{0.95}P_2Se_6$	$Tl_{0.95}In_{1.0165}P_2Se_6$	$Tl_{1.096}In_{0.991}P_{1.98}Se_6$	$Tl_{0.96}In_{1.03}P_{1.97}Se_6$
SG	<i>P</i> -1 (2)	<i>P</i> -1 (2)	<i>P</i> -1 (2)	<i>P</i> -1 (2)
<i>a</i>	6.4389(7)	6.4500(5)	6.4482(7)	6.4440(5)
<i>b</i>	7.513(1)	7.5326(7)	7.5314(9)	7.5290(6)
<i>c</i>	12.140(2)	12.158(1)	12.158(2)	12.1603(9)
α	100.685(3)	100.658(2)	100.692(3)	100.716(3)
β	93.637(4)	93.656(2)	93.650(3)	93.599(2)
γ	113.306(1)	113.332(2)	113.363(2)	113.355(2)
<i>V</i>	523.9(2)	526.9(2)	526.4(2)	526.1(2)

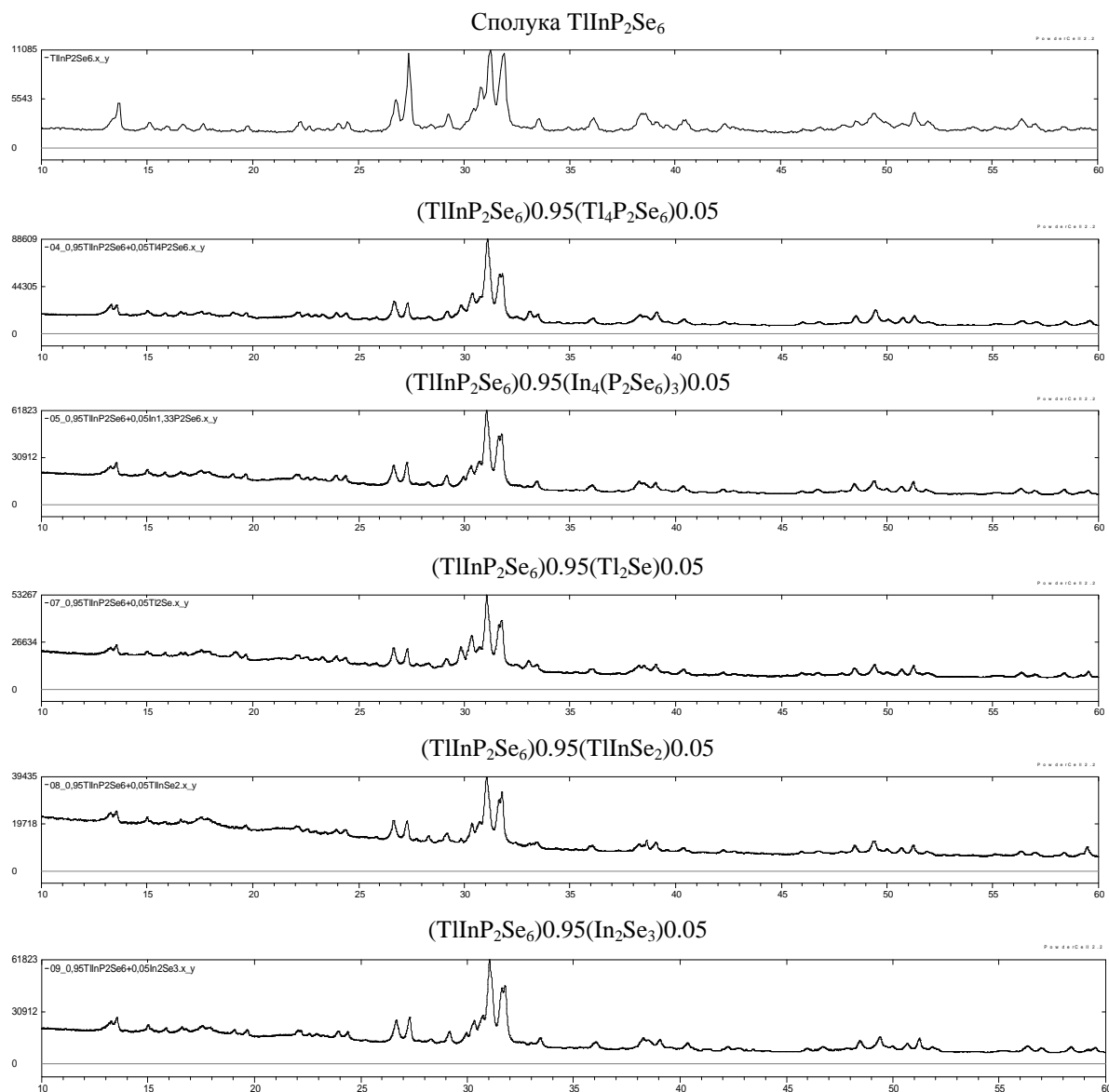
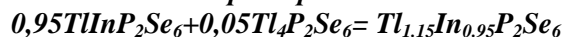


Рис. 3. Дифрактограми сплавів твердих розчинів на основі сполуки $TlInP_2Se_6$.

Вивчення механізмів утворення твердих розчинів на основі тетраарної сполуки $TlInP_2Se_6$ здійснювали з позицій кристалохімічних формульних складів [34].

Для чистої сполуки стехіометричного складу $TlInP_2Se_6$ кристалохімічний склад описується формулою $Tl_{1000}In_{1000}P_{2000}Se_{6000}$. На 2000 атомів (1000 ат Тl + 1000 ат In), які формують катіонну підгратку, припадають 8000 ат (2000 ат P + 6000 ат Se), які утворюють аніонну групу $[P_2Se_6]^{4-}$ (даних аніонних груп є 1000).

Твердий розчин



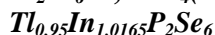
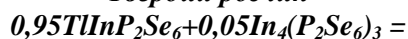
При розчиненні 5 мол.% $Tl_4P_2Se_6$ у матричній структурі $TlInP_2Se_6$

($0,95TlInP_2Se_6 + 0,05Tl_4P_2Se_6$) одержуємо склад твердого розчину, який описується кристалохімічною формулою $Tl_{1095}In_{905}[P_2Se_6]_{1905}$ [35]. У катіонній підгратці загальне число атомів залишається сталим 2000 (1095 ат Тl + 905 ат In) і відбувається статистичне заміщення $3Tl^{+}$ на In^{3+} . У аніонній підгратці, яку формують аніонні групи $[P_2Se_6]^{4-}$, утворюються вакансії (95) (приводить до зменшення об'єму кристалічної ґратки).

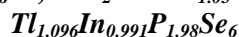
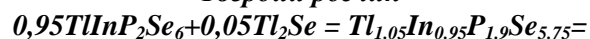
Утворення твердого розчину відбувається за механізмом заміщення (катіонна підгратка) та віднімання (аніонна підгратка) (рис. 4а).

Таблиця 3. Кристалохімічні формульні склади сполуки $\text{TlInP}_2\text{Se}_6$ та твердих розчинів

Фаза	Катіонна підгратка		Аніонна підгратка $[\text{P}_2\text{Se}_6]^{4-}$		Кристалохімічний склад
	Tl	In	P	Se	
Стехіометрія $\text{TlInP}_2\text{Se}_6$	1000	1000	2000	6000	$\text{Tl}_{1000}\text{In}_{1000}\text{P}_{2000}\text{Se}_{6000}$ $\text{Tl}_{1000}\text{In}_{1000}[\text{P}_2\text{Se}_6]_{1000}$
$0.95\text{TlInP}_2\text{Se}_6+0.05\text{Tl}_4\text{P}_2\text{Se}_6$	1095	905	1905	5715	$\text{Tl}_{1095}\text{In}_{905}\text{P}_{1905}\text{Se}_{5715}$ $\text{Tl}_{1095}\text{In}_{905}[\text{P}_2\text{Se}_6]_{905[95]}$
$0.95\text{TlInP}_2\text{Se}_6+0.05\text{In}_4(\text{P}_2\text{Se}_6)_3$	865	1045	2000	6000	$\text{Tl}_{865}\text{In}_{1045}\text{P}_{2000}\text{Se}_{6000}$ $\text{Tl}_{865}\text{In}_{1045[90]}[\text{P}_2\text{Se}_6]_{1000}$
$0.95\text{TlInP}_2\text{Se}_6+0.05\text{Tl}_2\text{Se}$	1050	950	1900	5750	$\text{Tl}_{1050}\text{In}_{950}\text{P}_{1900}\text{Se}_{5750}$ $\text{Tl}_{1050}\text{In}_{950}[\text{P}_2\text{Se}_6]_{950[25]}\text{Se}_{50}$
$0.95\text{TlInP}_2\text{Se}_6+0.05\text{TlInSe}_2$	1000	1000	1900	5800	$\text{Tl}_{1000}\text{In}_{1000}\text{P}_{1900}\text{Se}_{5800}$ $\text{Tl}_{1000}\text{In}_{1000}[\text{P}_2\text{Se}_6]_{950[50]}\text{Se}_{100}$
$0.95\text{TlInP}_2\text{Se}_6+0.05\text{In}_2\text{Se}_3$	950	1050	1900	5850	$\text{Tl}_{950}\text{In}_{1050}\text{P}_{1900}\text{Se}_{5850}$ $\text{Tl}_{950}\text{In}_{1050}[\text{P}_2\text{Se}_6]_{900}[\text{Se}]_{150[90]}$

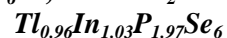
Твердий розчин

При розчиненні 5 мол.% $\text{In}_4(\text{P}_2\text{Se}_6)_3$ у матричній структурі $\text{TlInP}_2\text{Se}_6$ ($0,95\text{TlInP}_2\text{Se}_6+0,05\text{In}_4(\text{P}_2\text{Se}_6)_3$) одержуємо склад твердого розчину, який описується кристалохімічною формулою $\text{Tl}_{865}\text{In}_{1045[90]}[\text{P}_2\text{Se}_6]_{1000}$ ($\text{Tl}_{865}\text{In}_{1045}\text{P}_{2000}\text{Se}_{6000}$). У катіонній підгратці загальне число атомів 1910 (865 ат Тl + 1045 ат In) менше ніж у стехіометричному складі, що приводить до статистичного заміщення 3Tl^+ на In^{3+} і утворенню вакансій (90) (приводить до зменшення об'єму кристалічної ґратки). У аніонній підгратці, яку формують аніонні групи $[\text{P}_2\text{Se}_6]^{4-}$, число аніонних груп дорівнює їх числу у стехіометрії. Утворення твердого розчину відбувається за механізмом заміщення і віднімання (катіонна підгратка) та заміщення (аніонна підгратка) (рис. 4б).

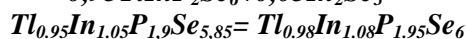
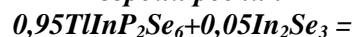
Твердий розчин

При розчиненні 5 мол.% Tl_2Se у матричній структурі $\text{TlInP}_2\text{Se}_6$ ($0,95\text{TlInP}_2\text{Se}_6+0,05\text{Tl}_2\text{Se}$) одержуємо склад твердого розчину, який описується кристалохімічною формулою $\text{Tl}_{1050}\text{In}_{950}[\text{P}_2\text{Se}_6]_{950[25]}\text{Se}_{50}$ ($\text{Tl}_{1050}\text{In}_{950}\text{P}_{1900}\text{Se}_{5750}$). У катіонній підгратці загальне число атомів залишається сталим 2000 (1050 ат Тl + 950 ат In) і відбувається статистичне заміщення 50 ат In на 50 ат Тl. У аніонній підгратці, яку формують аніонні групи $[\text{P}_2\text{Se}_6]^{4-}$ утворюються вакансії (50), які

частково (на половину) заповнюються атомами Se за рахунок заміщення $[\text{P}_2\text{Se}_6]^{4-}$ на 2Se^{2-} (приводить до зменшення об'єму кристалічної ґратки). Утворення твердого розчину відбувається за механізмом заміщення (катіонна підгратка) та заміщення і віднімання (аніонна підгратка) (рис. 4в).

Твердий розчин

При розчиненні 5 мол.% TlInSe_2 у матричній структурі $\text{TlInP}_2\text{Se}_6$ ($0,95\text{TlInP}_2\text{Se}_6+0,05\text{TlInSe}_2$) одержуємо склад твердого розчину, який описується кристалохімічною формулою $\text{Tl}_{1000}\text{In}_{1000}[\text{P}_2\text{Se}_6]_{950}\text{Se}_{100}$ ($\text{Tl}_{1000}\text{In}_{1000}\text{P}_{1900}\text{Se}_{5800}$). У катіонній підгратці загальне число атомів залишається сталим 2000 (1000 ат Тl + 1000 ат In). У аніонній підгратці, яку формують аніонні групи $[\text{P}_2\text{Se}_6]^{4-}$ утворюються вакансії (50), які повністю заповнюються атомами Se за рахунок заміщення $[\text{P}_2\text{Se}_6]^{4-}$ на 2Se^{2-} (що також приводить до зменшення об'єму кристалічної ґратки). Утворення твердого розчину відбувається як в катіонній, так і аніонній підгратках за механізмом заміщення (рис. 4г).

Твердий розчин

При розчиненні 5 мол.% In_2Se_3 у матричній структурі $\text{TlInP}_2\text{Se}_6$ ($0,95\text{TlInP}_2\text{Se}_6+0,05\text{In}_2\text{Se}_3$) одержуємо склад твердого розчину, який описується кристалохімічною формулою $\text{Tl}_{950}\text{In}_{1050}[\text{P}_2\text{Se}_6]_{900}[\text{Se}]_{150}$

($Tl_{950}In_{1050}P_{1900}Se_{5850}$) [36]. У катіонній підґратці загальне число атомів залишається сталим 2000 (950 ат Tl + 1050 ат In). В аніонній підґратці утворюються дефекти (вакансії) внаслідок кратного заміщення атомів фосфору, які входять до аніонної групи, та талію (катіонна підґратка) на атоми індію ($3In \rightarrow Tl+2P$ У аніонній підґратці, яку формують аніонні групи $[P_2Se_6]^{4-}$

утворюються вакансії (90), які частково (75) заповнюються атомами Se за рахунок заміщення $[P_2Se_6]^{4-} \rightarrow 2Se^{2-}$, 25 вакантних позицій залишаються вільними (що також приводить до зменшення об'єму кристалічної ґратки). Відповідно твердий розчин складу $(TlInP_2Se_6)_{0,95}(In_2Se_3)_{0,05}$ у катіонній підґратці формується за механізмом заміщення, у аніонній – віднімання (рис. 4д).

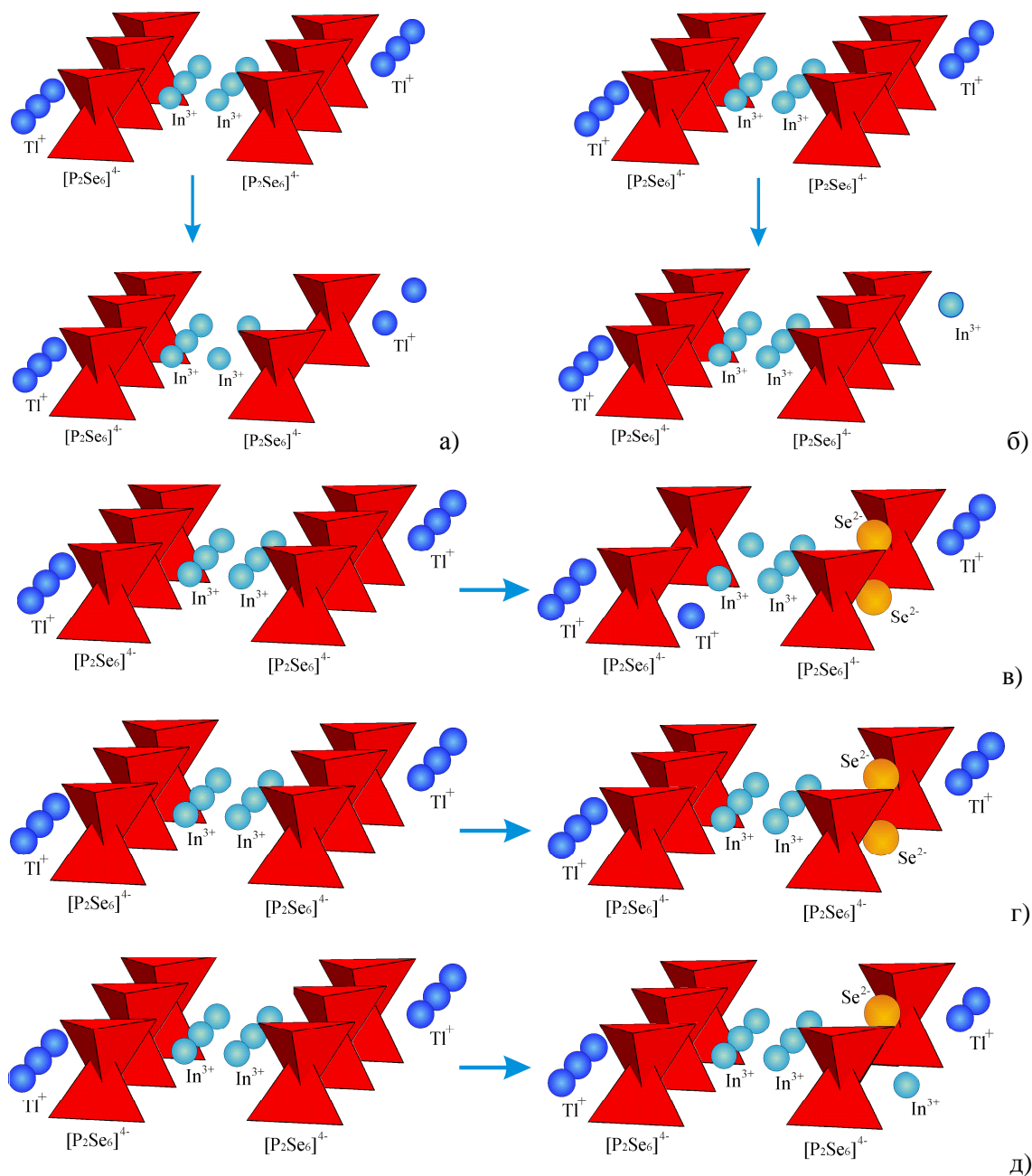


Рис. 4. Схема механізмів утворення твердих розчинів складів $0.95TlInP_2Se_6+0.05Tl_4P_2Se_6$ (а), $0.95TlInP_2Se_6+0.05In_4(P_2Se_6)_3$ (б), $0.95TlInP_2Se_6+0.05Tl_2Se$ (в), $0.95TlInP_2Se_6+0.05TlInSe_2$ (г), $0.95TlInP_2Se_6+0.05In_2Se_3$ (д) на основі сполуки $TlInP_2Se_6$.

Проведені дослідження вказують на формування твердих розчинів на основі сполуки $\text{TlInP}_2\text{Se}_6$ за механізмом заміщення (катионна підгратка) і віднімання (аніонна підгратка), що приводить до утворення дефектів у кристалічній структурі та, відповідно, повинно викликати зміни оптикоелектричних властивостей.

Вивчення оптичних спектрів в області поглинання дозволяє одержати інформацію щодо енергетичного спектру електронів поблизу країв зони провідності і забороненої зони.

Експериментальні дослідження залежності дифузійного відбиття від довжини хвилі $R = f(\lambda)$ показало, що сполука $\text{TlInP}_2\text{Se}_6$ відноситься до непрямозонних напівпровідників [32], на графіку є два прямолінійних перетини, один з яких (для

малих довжин хвиль λ і великих значень E) характеризує міжзонні переходи електронів з фононним випромінюванням, а інший (при великих λ і малих E) описує процеси поглинання фононів (Рис.5а). Перетин першої секції з віссю довжин хвилі λ дає значення $E_g + E_{\text{phonon}}$ ($\lambda = 560$ нм, $E = 2,21$ еВ), перетин другої секції характеризує $E_g - E_{\text{phonon}}$ ($\lambda = 605$ нм, $E = 2,05$ еВ). Довжина відрізка між точками перетину обох прямих з віссю довжини хвилі λ дорівнює подвоєній енергії фононів, які взаємодіють з електроном $2E_{\text{phonon}}$ (0,16 еВ). Середина цього відрізка відповідає енергії фотонів, рівній ширині забороненої зони непрямого напівпровідника E_g . Експериментальні розрахунки для сполуки $\text{TlInP}_2\text{Se}_6$ показали, що $E_g = 2,13$ еВ, $E_{\text{phonon}} = 0,08$ еВ (табл. 4).

Таблиця 4. Значення ширини забороненої зони (E_g) та енергії фононів (E_{phonon}) для сполуки $\text{TlInP}_2\text{Se}_6$ та ТР на її основі

Фаза	E_g , еВ	E_{phonon} , еВ
$\text{TlInP}_2\text{Se}_6$ [32]	2.13	0.082
$0.95\text{TlInP}_2\text{Se}_6 + 0.05\text{Tl}_4\text{P}_2\text{Se}_6$	2.13	0.075
$0.95\text{TlInP}_2\text{Se}_6 + 0.05\text{In}_4(\text{P}_2\text{Se}_6)_3$	2.15	0.073
$0.95\text{TlInP}_2\text{Se}_6 + 0.05\text{TlInSe}_2$	2.15	0.078
$0.95\text{TlInP}_2\text{Se}_6 + 0.05\text{In}_2\text{Se}_3$	2.14	0.068

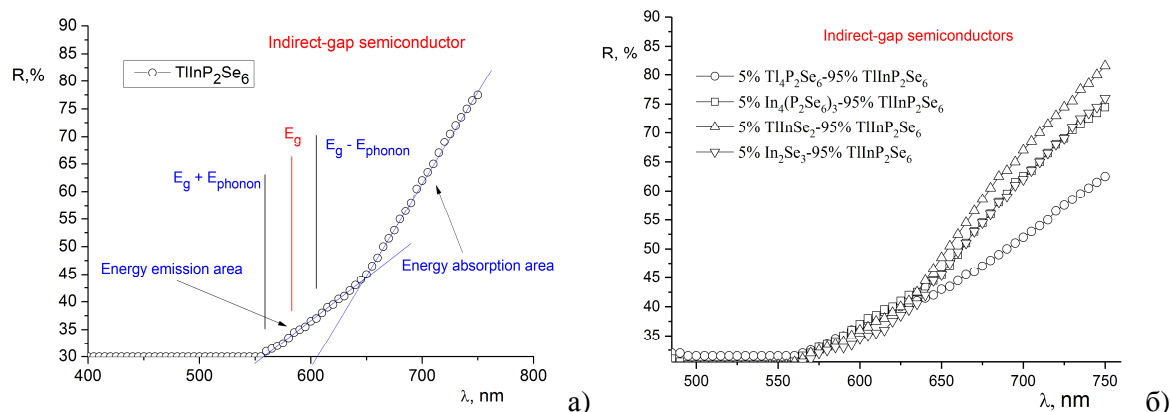


Рис. 5. Залежність спектрів дифузійного відбиття R від довжини хвилі λ для сполуки $\text{TlInP}_2\text{Se}_6$ (а) [32] та ТР на її основі (б).

Аналіз спектрів дифузійного відбиття для сплавів твердих розчинів (рис. 5б) вказує на те, що вони також характеризуються непрямозонними переходами (мінімум зони провідності і максимум валентної зони знаходяться в різних точках зони Бріллюена). При переході від чистої сполуки до твердих розчинів енергія фононної E_{phonon} провідності

зменшується, значення ширини забороненої зони E_g зростає.

Висновки

З позицій кристалохімічних формульних складів розглянуто механізми утворення граничних твердих розчинів на основі сполуки $\text{TlInP}_2\text{Se}_6$ вздовж

ізотермічних перерізів $\text{In}_2\text{Se}_3\text{-TlInP}_2\text{Se}_6$, $\text{TlInP}_2\text{Se}_6\text{-Tl}_4\text{P}_2\text{Se}_6$, $\text{TlInSe}_2\text{-TlInP}_2\text{Se}_6$, $\text{TlInP}_2\text{Se}_6\text{-In}_4(\text{P}_2\text{Se}_6)_3$. Результати дослідження залежності спектрів дифузійного відбиття показали, що сполука $\text{TlInP}_2\text{Se}_6$ та тверді розчини на її основі відносяться до непрямозонних напівпровідників.

Список використаних джерел

- McGuire M.A., Reynolds T.K., DiSalvo F.J. Exploring Thallium Compounds as Thermoelectric Materials: Seventeen New Thallium Chalcogenides. *Chem. Mater.* 2005, 17, 2875–2884. Doi: 10.1021/cm050412c.
- Kanadzidis M.G. The Role of Solid State Chemistry in the Discovery of New Thermoelectric Materials. *Terry M. Tritt (Eds.), Semiconductors and Semimetals, Academ. Press, San Diego, San Francisco, N.Y.*, 2001, 69, 51–98.
- Barchij I.E., Sabov M.Yu, El-Naggar A.M., AlZayed N. S., Albassam A.A., Fedorchuk A.O., Kityk I.V. Tl_4SnS_3 , Tl_4SnSe_3 and Tl_4SnTe_3 crystals as novel IR induced optoelectronic materials. *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.* 2016, 27, 3901–3905. Doi: 10.1007/s10854-015-4240-4.
- Reshak A.H., Alahmed Z.A., Barchij I., Sabov M., Plucinski K.J., Kityk I.V., Fedorchuk A.O. The influence of replacing Se by Te on electronic structure and optical properties of Tl_4PbX_3 (X=Se or Te): Experimental and Theoretical investigations. *RSC Adv.* 2015, 5, 1–9. Doi: 10.1039/C5RA20956K.
- Kanatzidis M.G. New directions in synthetic solid state chemistry: chalcophosphate salt fluxes for discovery of new multinary solids. *Solid State Mat. Sci.* 1997, 2, 139–149. Doi: 10.1016/S1359-0286(97)80058-7.
- Israel R., De Gelder R., Smits J.M.M., Beurskens P.T., Eijt S.W.H., Rasing T.H., Van Kempen H., Maior M.M., Motrya S.F. Crystal structures of di-tin-hexa(seleno)hypodiphosphate, $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$, in the ferroelectric and paraelectric phase. *Z. Kristallogr.* 1998, 213, 34–41. Doi: 10.1524/zkri.1998.213.1.34.
- Galdamez A., Manriquez V., Kasaneva J., Avila R.E. Synthesis, characterization and electrical properties of quaternary selenodiphosphates: AMP_2Se_6 with A = Cu, Ag and M = Bi, Sb. *Mat. Res. Bull.* 2003, 38, 1063–1072. Doi: 10.1016/S0025-5408(03)00068-0.
- Gave M.A., Bilc D., Mahanti S.D., Breshears J.D., Kanatzidis M.G. On the lamellar compounds $\text{CuBiP}_2\text{Se}_6$, $\text{AgBiP}_2\text{Se}_6$ and AgBiP_2S_6 . antiferroelectric phase transitions due to cooperative Cu^+ and Bi^{3+} ion motion. *Inorg. Chem.* 2005, 44, 5293–5303. Doi: 10.1021/ic050357+.
- Chung I., Karst A.L., Weliky D.P., Kanatzidis M.G. $[\text{P}_6\text{Se}_{12}]^{4-}$: A Phosphorus-Rich Selenophosphate with Low-Valent P Centers. *Inorg. Chem.* 2006, 45, 2785–2787. Doi: 10.1021/ic0601135.
- Cajipe V.B., Ravez J., Maisonneuve V., Simon A., Payen C., Von Der Muhll R., Fischer J.E. Copper ordering in lamellar CuMP_2S_6 (M=Cr, In) Transition to an antiferroelectric or ferroelectric phase. *Ferroelectrics.* 1996, 185, 135–138. Doi: 10.1080/00150199608210497.
- Pfeiff R., Kniep R. Quaternary selenodiphosphates(IV): $\text{M(I)M(III)[P}_2\text{Se}_6]$, (M(I)=Cu, Ag; M(III)=Cr, Al, Ga, In). *J. Alloys Comp.* 1992, 186, 111–133. Doi: 10.1016/0925-8388(92)90626-K.
- Шевельков А.В. Химический аспект в создании термоэлектрических материалов. *Успехи химии.* 2008, 77(1), 3–21. Doi: 10.1070/RC2008v077n01ABEH003746.
- Blachnick R., Dreisbach H. A., Phase Relations in $\text{TlX-Tl}_2\text{Se}$ Systems (X=Cl, Br, I) and the Crystal Structure of $\text{Tl}_5\text{Se}_2\text{I}$. *J. Solid State Chemistry.* 1984, 52, 53–60.
- Хансен М., Андерко К. Структуры двойных сплавов. Москва: *Металлургиздат*, 1962. С. 1302.
- Каримов С.К. Полупроводниковые халькогениды таллия. Москва: *Металлургия*, 1982. С. 128.
- Tausend A., Wobig D. Determination of the Tl-Se Phase Diagramme in the Range of 33.3 to 75 Atomic Percent Selenium by Means of Differential Scanning Calorimetry (DSC). *Z. Phys. Chem. (BRD).* 1975, 96(4), 199–214.
- Славнова Г.К., Лужная Н.П., Медведева З.С. Диаграмма состояния In-Se . *Журн. неорган. химии.* 1963, 8, 1199–1203.
- Okamoto H., White C.E.T. Phase diagrams of indium alloys and their engineering applications. Metals Park, Ohio: *ASM International*, 1992. P. 338.
- Диаграммы состояния двойных систем: Справочник. В 3-х т.: Т3. Кн.1. Под общ. ред. Лякишева Н.П. Москва: *Машиностроение*, 2001. С. 872.
- Alkire R.W., Larson A.C., Vergamini P.J., Morosin, B. The structures of trithallium tetraselenophosphate and trithallium tetrathioarsenate at 65 K. *Acta Cryst.* C. 1985, 41(12), 1709–1714. Doi: 10.1107/S0108270185009167.
- Fritz I.J., Isaacs T.J., Gottlieb M., Morosin B. Structure and soft mode behavior of two chalcogenide crystals. *Solid State Commun.* 1978, 27(5), 535–539. Doi: 10.1016/0038-1098(78)90389-7.
- Isaacs T.J., Gottlieb M., Feichtner J.D. Optoacoustic properties of thallium phosphorous selenide, Tl_3PSe_4 . *Appl. Phys. Lett.* 1974, 24, 107. Doi: 10.1063/1.1655113.
- Mucha I. Phase diagram for the quasi-binary thallium(I) selenide–indium(III) selenide system.

- Thermochimica Acta.* 2012, 550, 1–4. Doi: 10.1016/j.tca.2012.09.028.
24. Khyzhun O.Y., Parasyuk O.V., Tsisar O.V., Piskach L.V., Myronchuk G.L., Levytsky V.O., Babizhetskyy V.S. New quaternary thallium indium germanium selenide $\text{TlInGe}_2\text{Se}_6$: Crystal and electronic structure. *J. Sol. State. Chem.* 2017, 254, 103–108. Doi: 10.1016/j.jssc.2017.07.014.
25. Banys J., Wondre F.R., Guseinov G. Powder diffraction study of TlGaTe_2 , TlInTe_2 and TlInSe_2 . *Mater. Lett.* 1990, 9, 269–274. Doi: 10.1016/0167-577X(90)90059-U.
26. Brockner W., Ohse L., Pätzmann U., Eisenmann B., Schäfer H. Kristallstruktur und Schwingungsspektrum des Tetra-Thallium-Hexaselenidohypodiphosphates $\text{Tl}_4\text{P}_2\text{Se}_6$. *Z. Naturforsch.* A. 1985, 40, 1248–1252.
27. Voroshilov Y.V., Gebesh V.Y., Potorii M.V. Phase equilibria in the system In-P-Se and crystal structure of $\text{In}_4(\text{P}_2\text{Se}_6)_3$. *Inorg. Mater.* 1991, 27, 2141–2144.
28. Товт В.О., Барчій І.Є., П'ясецькі М., Кітик І.В., Федорчук А.О., Соломон А.М., Погодін А.І. Триангуляція квазіпотрійної системи $\text{Tl}_2\text{Se}-\text{In}_2\text{Se}_3-\text{P}_2\text{Se}_4$. *Науковий вісник Ужгородського університету. Серія «Хімія».* 2016, 36(2), 14–17.
29. Akselrud L., Grin Yu. WinCSD: software package for crystallographic calculations (Ver.4). *J. Appl. Crystallogr.* 2014, 47, 803–805. Doi: 10.1107/S1600576714001058.
30. Федорчук А.О., Федина М.Ф., Кітик І.В. Найближче координаційне оточення атомів у структурах неорганічних сполук. Чернівці: *Родовід*, 2013. С. 198.
31. Fedorchuk A.O., Parasyuk O.V., Kityk I.V. Second anion coordination for wurtzite and sphalerite chalcogenide derivatives as a tool for the description of anion sub-lattice. *Mat. Chem. Phys.* 2013, 139, 92–99. Doi: 10.1016/j.matchemphys.2012.12.058.
32. Tovt V., Barchiy I., Piasecki M., Kityk I., Fedorchuk A. Investigations of $\text{TlInP}_2\text{Se}_6-\text{In}_4(\text{P}_2\text{Se}_6)_3$ system and optical properties of complex compounds. *Hung. J. Industry Chem. (HJIC)*. 2017, 3, 146–152. Doi: 10.1515/hjic-2017-0014.
33. Barchii I.E., Tovt V.A., Piasecki M., Fedorchuk A.A., Solomond A.M., Pogodin A.I. Physicochemical interaction in the $\text{TlInSe}_2-\text{TlInP}_2\text{Se}_6$ System. *Rus. J. Inorg. Chem.* 2018, 63(4), 537–542. Doi: 10.1134/S0036023618040034.
34. Ормонт Б.Ф. Введение в физическую химию и кристаллохимию полупроводников. Москва: *Высшая школа*, 1982. С. 528.
35. Barchiy I., Tovt V., Piasecki M., Fedorchuk A., Pogodin A., Filep M., Stercho I. $\text{Tl}_2\text{Se}-\text{TlInSe}_2-\text{Tl}_4\text{P}_2\text{Se}_6$ quasiternary system. *Ukr. Chem. Jour.* 2019, 85(2), 101–110. Doi: 10.33609/0041-6045.85.2.2019.101-110.
36. Товт В.О., Барчій І.Є., Федорчук А.О., П'ясецькі М., Кітик І.В., Філеп М.Й., Погодін А.І., Белей М.М. Система $\text{In}_2\text{Se}_3-\text{TlInP}_2\text{Se}_6$. *Науковий вісник Ужгородського університету. Серія «Хімія».* 2017, 2(38), 48–54.

Стаття надійшла до редакції: 15.05.2021.

PHASE FORMATION BASED ON $\text{TlInP}_2\text{Se}_6$ COMPOUND

**Barchiy I.E.¹, Fedorchuk A.O.², Pogodin A.I.¹, Filep M.Y.¹, Malakhovska T.A.¹,
Stercho I.P.¹, Chundak S.Yu.¹, Bushtin A.V.¹**

¹*Uzhhorod National University, Pidhirna St., 46, 88000 Uzhhorod, Ukraine*

²*Lviv National University of Veterinary Medicine and Biotechnologies, Pekarska St., 50,
79010 Lviv, Ukraine*

e-mail: igor.barchiy@uzhnu.edu.ua

Special attention of scientists in the field of inorganic synthesis is paid to the $\text{M}_2\text{P}_2\text{X}_6$ type chalcogenide compounds (X - S, Se), which have a number of promising properties (ferroelectric, piezoelectric, electro-optical, thermoelectric) for functional materials. According to the directions of "chemical design", the improvement of the properties of $\text{M}_2\text{P}_2\text{X}_6$ compounds is possible by heterovalent substitution in the composition of two M^{2+} metal ions, which form a cationic sublattice of crystal structure by two different ions M1^+ and M2^{3+} . Also, the formation of limited solid solutions based on complex compounds $\text{M1M2P}_2\text{X}_6$ contributes to obtaining of materials with the same structure and different chemical composition, which allows enables purposefully change their properties.

The $\text{TlInP}_2\text{Se}_6$ quaternary compound with melts congruently at 875 K is formed in the $\text{Tl}_2\text{Se}-\text{In}_2\text{Se}_3-\text{P}_2\text{Se}_6$ ternary system. Physical-chemical analysis of the interaction on the $\text{In}_2\text{Se}_3-\text{TlInP}_2\text{Se}_6$, $\text{TlInP}_2\text{Se}_6-\text{Tl}_4\text{P}_2\text{Se}_6$, $\text{TlInSe}_2-\text{TlInP}_2\text{Se}_6$, $\text{TlInP}_2\text{Se}_6-\text{In}_4(\text{P}_2\text{Se}_6)_3$ sections showed the formation of limiting solid solutions (up to 7 mol.%) based on the $\text{TlInP}_2\text{Se}_6$ compound.

To study the formation mechanisms of solid solutions, alloys of solid solutions $(\text{TlInP}_2\text{Se}_6)_{0.95}(\text{Tl}_4\text{P}_2\text{Se}_6)_{0.05}$, $(\text{TlInP}_2\text{Se}_6)_{0.95}(\text{In}_4(\text{P}_2\text{Se}_6)_3)_{0.05}$, $(\text{TlInP}_2\text{Se}_6)_{0.95}(\text{Tl}_2\text{Se})_{0.05}$, $(\text{TlInP}_2\text{Se}_6)_{0.95}(\text{TlInSe}_2)_{0.05}$, $(\text{TlInP}_2\text{Se}_6)_{0.95}(\text{In}_2\text{Se}_3)_{0.05}$ were synthesized and investigated by X-ray phase and X-ray diffraction analyzes (DRON 4-13 diffractometer, Guinier Huber G670 X-ray chamber, WinCSD program). Crystal structure of $\text{TlInP}_2\text{Se}_6$ compound (SG P-1 (2), $a=6.4488(7)$, $b=7.5420(9)$, $c=12.166(2)$ Å, $\alpha=100.72(0)$, $\beta=93.63(0)$, $\gamma=113.32(0)$, $V=527.7$ Å³) is form anionic sublattice by layers of atom groups $[\text{P}_2\text{Se}_6]^{4-}$ in the two fused tetrahedrons shape. Cation atoms occupy positions between layers of atoms of anionic groups. In^{3+} cations are located at the boundary between tetrahedral and octahedral cavities (in the same plane with the centers of the anionic groups $[\text{P}_2\text{Se}_6]^{4-}$), Tl^+ cations are slightly shifted toward the octahedral cavities. The volume of the unit cell (V) is a slight decrease during the transition from the basic matrix structure of $\text{TlInP}_2\text{Se}_6$ to solid solutions (from 527.7 Å³ to 523.9 Å³), which indicates the formation of defects in the basic structure. The study of the formation mechanisms of solid solutions based on $\text{TlInP}_2\text{Se}_6$ quaternary compound from the standpoint of crystal chemical formulas showed the formation of solid solutions by the mechanism of substitution (cationic sublattice) and subtraction (anionic sublattice), which leads to the formation of defects in the crystal structure, and respectively should lead to changes in optical properties.

Experimental studies of the diffusion reflection spectra $R=f(\lambda)$ showed that the compound $\text{TlInP}_2\text{Se}_6$ and solid solutions belong to indirect semiconductors. During the transition from pure compound to solid solutions the phonons energy conductivity E_{phonon} decreases (0.082→0.068 eV), the band gap value E_g increases (2.13→2.15 eV).

Keywords: Thallium, Indium hexaselenodiphosphate; crystal structure; solid solutions; diffusion reflection spectra.

References

- McGuire M.A., Reynolds T.K., DiSalvo F.J. Exploring Thallium Compounds as Thermoelectric Materials: Seventeen New Thallium Chalcogenides. *Chem. Mater.* 2005, 17, 2875–2884. Doi: 10.1021/cm050412c.
- Kanatzidis M.G. The Role of Solid State Chemistry in the Discovery of New Thermoelectric Materials. *Terry M. Tritt (Eds.), Semiconductors and Semimetals, Academ. Press, San Diego, San Francisco, N.Y.*, 2001, 69, 51–98.
- Barchij I.E., Sabov M.Yu., El-Naggar A.M., AlZayed N. S., Albassam A.A., Fedorchuk A.O., Kityk I.V. Tl_4SnS_3 , Tl_4SnSe_3 and Tl_4SnTe_3 crystals as novel IR induced optoelectronic materials. *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.* 2016, 27, 3901–3905. Doi: 10.1007/s10854-015-4240-4.
- Reshak A.H., Alahmed Z.A., Barchij I., Sabov M., Plucinski K.J., Kityk I.V., Fedorchuk A.O. The influence of replacing Se by Te on electronic structure and optical properties of Tl_4PbX_3 (X=Se or Te): Experimental and Theoretical investigations. *RSC Adv.* 2015, 5, 1–9. Doi: 10.1039/C5RA20956K.
- Kanatzidis M.G. New directions in synthetic solid state chemistry: chalcophosphate salt fluxes for discovery of new multinary solids. *Solid State Mat. Sci.* 1997, 2, 139–149. Doi: 10.1016/S1359-0286(97)80058-7.
- Israel R., De Gelder R., Smits J.M.M., Beurskens P.T., Eijt S.W.H., Rasing T.H., Van Kempen H., Maior M.M., Motrya S.F. Crystal structures of di-tin-hexa(seleno)hypodiphosphate, $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$, in the ferroelectric and paraelectric phase. *Z. Kristallogr.* 1998, 213, 34–41. Doi: 10.1524/zkri.1998.213.1.34.
- Galdamez A., Manriquez V., Kasaneva J., Avila R.E. Synthesis, characterization and electrical properties of quaternary selenodiphosphates: AMP_2Se_6 with A = Cu, Ag and M = Bi, Sb. *Mat. Res. Bull.* 2003, 38, 1063–1072. Doi: 10.1016/S0025-5408(03)00068-0.
- Gave M.A., Bilc D., Mahanti S.D., Breshears J.D., Kanatzidis M.G. On the lamellar compounds $\text{CuBiP}_2\text{Se}_6$, $\text{AgBiP}_2\text{Se}_6$ and AgBiP_2S_6 . antiferroelectric phase transitions due to cooperative Cu^+ and Bi^{3+} ion motion. *Inorg. Chem.* 2005, 44, 5293–5303. Doi: 10.1021/ic050357+.
- Chung I., Karst A.L., Weliky D.P., Kanatzidis M.G. $[\text{P}_6\text{Se}_{12}]^{4-}$: A Phosphorus-Rich Selenophosphate with Low-Valent P Centers. *Inorg. Chem.* 2006, 45, 2785–2787. Doi: 10.1021/ic0601135.
- Cajipe V.B., Ravez J., Maisonneuve V., Simon A., Payen C., Von Der Muhll R., Fischer J.E. Copper ordering in lamellar CuMP_2S_6 (M=Cr, In) Transition to an antiferrielectric or ferrielectric phase. *Ferroelectrics.* 1996, 185, 135–138. Doi: 10.1080/00150199608210497.

11. Pfeiff R., Kniep R. Quaternary selenodiphosphates(IV): $M(I)M(III)[P_2Se_6]$, ($M(I) = Cu, Ag$; $M(III) = Cr, Al, Ga, In$). *J. Alloys Comp.* 1992, 186, 111–133. Doi: 10.1016/0925-8388(92)90626-K.
12. Shevelkov A.V. Chemical aspects of creation of thermoelectric materials. *Russ. Chem. Rev.* 2008. 77(1), 3–21. Doi: 10.1070/RC2008v077n01ABEH003746 (in Russ.).
13. Blachnick R., Dreisbach H. A., Phase Relations in $TlX-Tl_2Se$ Systems ($X = Cl, Br, I$) and the Crystal Structure of Tl_3Se_2I . *J. of Solid State Chemistry.* 1984, 52, 53–60.
14. Hansen M., Anderko K. Структури двоиних сплавов. Москва: *Metallurgizdat*, 1962. S. 1302 (in Russ.).
15. Karimov S.K. Полупроводниковые халкогениды таллия. Москва: *Metallurgiya*, 1982. S. 128 (in Russ.).
16. Tausend A., Wobig D. Determination of the $Tl-Se$ Phase Diagramme in the Range of 33.3 to 75 Atomic Percent Selenium by Means of Differential Scanning Calorimetry (DSC). *Z. Phys. Chem. (BRD)*. 1975, 96(4), 199–214.
17. Slavnova G.K., Luzhnaya N.P., Medvedeva Z.S. State diagram $In-Se$. *Inorg. Chem.* 1963, 8, 1199–1203 (in Russ.).
18. Okamoto H., White C.E.T. Phase diagrams of indium alloys and their engineering applications. Metals Par, Ohio: *ASM International*, 1992. P. 338.
19. Diagrammyi sostoyaniya dvoyniyh sistem: Spravochnik. V 3-h t.: T3. Kn.1. Pod obsch. red. Lyakisheva N.P. Moskva: *Mashinostoenie*, 2001. S. 872 (in Russ.).
20. Alkire R.W., Larson A.C., Vergamini P.J., Morosin, B. The structures of trithallium tetraselenophosphate and trithallium tetrathioarsenate at 65 K. *Acta Cryst. C*. 1985, 41(12), 1709–1714. Doi: 10.1107/S0108270185009167.
21. Fritz I.J., Isaacs T.J., Gottlieb M., Morosin B. Structure and soft mode behavior of two chalcogenide crystals. *Solid State Commun.* 1978, 27(5), 535–539. Doi: 10.1016/0038-1098(78)90389-7.
22. Isaacs T.J., Gottlieb M., Feichtner J D. Optoacoustic properties of thallium phosphorous selenide, Tl_3PSe_4 . *Appl. Phys. Lett.* 1974, 24, 107. Doi: 10.1063/1.1655113.
23. Mucha I. Phase diagram for the quasi-binary thallium(I) selenide–indium(III) selenide system. *Thermochimica Acta*. 2012, 550, 1–4. Doi: 10.1016/j.tca.2012.09.028.
24. Khyzhun O.Y., Parasyuk O.V., Tsisar O.V., Piskach L.V., Myronchuk G.L., Levytsky V.O., Babizhetskyy V.S. New quaternary thallium indium germanium selenide $TlInGe_2Se_6$: Crystal and electronic structure. *J. Sol. State. Chem.* 2017, 254, 103–108. Doi: 10.1016/j.jssc.2017.07.014.
25. Banys J., Wondre F.R., Guseinov G. Powder diffraction study of $TlGaTe_2$, $TlInTe_2$ and $TlInSe_2$. *Mater. Lett.* 1990, 9, 269–274. Doi: 10.1016/0167-577X(90)90059-U.
26. Brockner W., Ohse L., Pätzmann U., Eisenmann B., Schäfer H. Kristallstruktur und Schwingungsspektrum des Tetra-Thallium-Hexaselenidohypodiphosphates $Tl_4P_2Se_6$. *Z. Naturforsch. A*. 1985, 40, 1248–1252.
27. Voroshilov Y.V., Gebesh V.Y., Potorii M.V. Phase equilibria in the system $In-P-Se$ and crystal structure of $In_4(P_2Se_6)_3$. *Inorg. Mater.* 1991, 27, 2141–2144.
28. Tovt V.A., Barchiy I. E., Piasecki M., Kityk I.V., Fedorchuk A.O., Solomon A.M., Pogodin A.I. Triangulation of the $Tl_2Se-In_2Se_3-P_2Se_4$ quasiternary system. *Sci. Bull. Uzhh. Univ. Ser. Chem.* 2016, 36 (2), 14–17 (in Ukr.).
29. Akselrud L., Grin Yu. WinCSD: software package for crystallographic calculations (Ver.4). *J. Appl. Crystallogr.* 2014, 47, 803–805. Doi: 10.1107/S1600576714001058.
30. Fedorchuk A.O., Fedyna M.F., Kityk I.V. Naiblyzhe koordynatsiine otochennia atomiv u strukturakh neorhanichnykh spoluk. Chernivtsi: *Rodovid*, 2013. S. 198 (in Ukr.).
31. Fedorchuk A.O., Parasyuk O.V., Kityk I.V. Second anion coordination for wurtzite and sphalerite chalcogenide derivatives as a tool for the description of anion sub-lattice. *Mat. Chem. Phys.* 2013, 139, 92–99. Doi: 10.1016/j.matchemphys.2012.12.058.
32. Tovt V., Barchiy I., Piasecki M., Kityk I., Fedorchuk A. Investigations of $TlInP_2Se_6-In_4(P_2Se_6)_3$ system and optical properties of complex compounds. *Hung. J. Industry Chem. (HJIC)*. 2017, 3, 146–152. Doi: 10.1515/hjic-2017-0014.
33. Barchii I.E., Tovt V.A., Piasecki M., Fedorchuk A.A., Solomond A.M., Pogodin A.I. Physicochemical Interaction in the $TlInSe_2-TlInP_2Se_6$ System. *Rus. J. Inorg. Chem.* 2018, 63(4), 537–542. Doi: 10.1134/S0036023618040034.
34. Ormont B.F. Введение в физическую химию и кристаллохимию полупроводников. Москва: *Vysshaya shkola*, 1982. S. 528 (in Russ.).
35. Barchiy I., Tovt V., Piasecki M., Fedorchuk A., Pogodin A., Filep M., Stercho I. $Tl_2Se-TlInSe_2-Tl_4P_2Se_6$ quasiternary system. *Ukr. Chem. Jour.* 2019, 85(2), 101–110. Doi: 10.33609/0041-6045.85.2.2019.101-110.
36. Tovt V.A., Barchiy I. E., Fedorchuk A.O., Piasecki M., Kityk I.V., Solomon A.M., Pogodin A.I., Beley M.M. $In_2Se_3-TlInP_2Se_6$ System. *Sci. Bull. Uzhh. Univ. Ser. Chem.* 2017, 2(38), 48–54 (in Ukr.).