

УКРАЇНСЬКИЙ ХІМІЧНИЙ ЖУРНАЛ

№ 2

Том 85
лютий
2019

Науковий журнал

Заснований в січні 1925 року

Виходить 6 разів на рік

Зміст

Фізична хімія

НОВОСЕЛОВА І.А., КУЛЕШОВ С.В. Фізико-хімічні основи електролітичного синтезу вуглецевих наноматеріалів з сольових розплавів. Частина 1	69
ЯПОНЦЕВА Ю.С., МАЛЬЦЕВА Т.В., КУБЛАНОВСЬКИЙ В.С. Особливості електроосадження сплава кобальт-вольфрам-рений	80
ЧАБАН М.О., ДЗЯЗЬКО Ю.С., БИСТРИК О.В. Матеріали на основі оксидів титану і марганцю для селективного вилучення літію з водних джерел	88
БАРЧІЙ І.Є., ТОВТ В.О., П'ЯСЕЦЬКИ М., ФЕДОРЧУК А.О., ПОГОДІН А.І., ФІЛЕП М.Й., СТЕРЧО І.П. Квазіпотрійна система $Tl_2Se-TlInSe_2-Tl_4P_2Se_6$	101
Правила для авторів	111

Содержание

Физическая химия

НОВОСЕЛОВА И.А., КУЛЕШОВ С.В. Физико-химические основы электролитического синтеза углеродных наноматериалов из солевых расплавов. Часть 1	69
ЯПОНЦЕВА Ю.С., МАЛЬЦЕВА Т.В., КУБЛАНОВСКИЙ В.С. Особенности электроосаждения сплава кобальт-вольфрам-рений	80
ЧАБАН М.А., ДЗЯЗЬКО Ю.С., БИСТРИК О.В. Материалы на основе оксидов титана и марганца для селективного извлечения лития из водных источников	88
БАРЧИЙ И.Е., ТОВТ В.А., ПЯСЕЦКИ М., ФЕДОРЧУК А.А., ПОГОДИН А.И., ФИЛЕП М.Й., СТЕРЧО И.П. Квазитройная система $Tl_2Se-TlInSe_2-Tl_4P_2Se_6$	101
Правила для авторов	111

Contents

Physical Chemistry

NOVOSELOVA I.A., KULESHOV S.V. Physico-chemical bases of electrolytic synthesis of carbon nanomaterials from molten salts. Part 1	69
YAPONTSEVA YU.S., MALTSEVA T.V., KUBLANOVSKY V.S. Peculiarities of electrodeposition of cobalt–wolfram–renium alloy	80
CHABAN M.O., DZYAZKO Y.S., BYSTRYK O.V. Materials based on titanium and manganese oxides for selective recovery of lithium from water sources	88
BARCHIY I.E., TOVT V.A., PIASECKI M., FEDORCHUK A.A., POGODIN A.I., FILEP M.Y., STERCHO I.P. $Tl_2Se-TlInSe_2-Tl_4P_2Se_6$ quasiternary system	101
Rules for authors	111

І.Є.Барчій^{1*}, В.О.Товт¹, М.П'ясецькі²,
А.О.Федорчук³, А.І.Погодін¹, М.Й.Філеп¹, І.П.Стерчо¹

КВАЗІПОТРІЙНА СИСТЕМА $Tl_2Se-TlInSe_2-Tl_4P_2Se_6$

¹ Ужгородський національний університет, вул.Підгірна, 46, Ужгород, 88000, Україна

² Ченстоховський університет імені Яна Длугоша, вул. Армії Крайової, 13/15,
Ченстохова, 42200, Польща

³ Львівський національний університет ветеринарної медицини та біотехнології,
вул. Пекарська, 50, Львів, 79010, Україна

* e-mail: i_barchiy@ukr.net

Вперше методами фізико-хімічного аналізу (ДТА, РФА, МСА) досліджено фазові рівноваги в квазіпотрійній системі $Tl_2Se-TlInSe_2-Tl_4P_2Se_6$, побудовано просторову діаграму стану, проекцію поверхні ліквідусу на концентраційний трикутник. Встановлено, що система характеризується евтектичним типом взаємодії з утворенням граничних твердих розчинів на основі вихідних компонентів. З кристалохімічних позицій розглянуто закономірності зміни типу хімічного зв'язку при переході від бінарного Tl_2Se до тернарних сполук $TlInSe_2$, $Tl_4P_2Se_6$ та механізму формування твердих розчинів.

К л ю ч о в і с л о в а: селенодифосфати, фазові рівноваги, діаграма стану, кристалічна структура, тверді розчини.

ВСТУП. Стрімкий розвиток електронної техніки потребує від науковців, які працюють в галузі неорганічного матеріалознавства, створення нових матеріалів з комплексом прогнозованих властивостей. Вирішення цих завдань базується на одержанні нових речовин шляхом цілеспрямованої зміни складу ізо- та гетеровалентним заміщенням складових структури, формування твердих розчинів, композитних евтектичних (перитектичних) з'єднань, удосконалення технологічних режимів синтезу. Вивчення фізико-хімічної взаємодії багатокомпонентних систем дозволяє з наукових позицій встановити закономірності фазоутворення в залежності від складу та температури, визначити граничні концентраційні межі твердих розчинів, механізми їх утворення, знайти координати нон-, моноваріантних перетворень, підібрати раціональні склади вихідної ростової шихти і технологічні умови одержання якісних монокристалів, розглянути закономірності склад – кристалічна будова – властивості.

Складні халькогенідні матеріали, зокрема

талійвмісні селеніди типу $Tl_4B^{IV}Se_3$, $TlB^{III,V}Se_2$, $Tl_9B^VSe_6$ ($B^{III} - In$, $B^{IV} - Ge, Sn, Pb$, $B^V - Sb, Bi$), знайшли широке практичне використання в якості робочих елементів у приладах для оптоелектроніки, фотоелектроніки, термоелектрики [1–5]. Сполуки типу $M_2P_2Se_6$ ($M - Ag, Cu$), похідні від $Sn_2P_2S_6$ [6], завдяки своїй кристалічній структурі володіють перспективними сегнетоелектричними, п'єзоелектричними, електрооптичними властивостями [7–13]. Гетеровалентне заміщення катіонів $2M^{2+}$ у складі сполук $M_2P_2Se_6$ на чотири $4M^{1+}$ повинне приводити до деформації кристалічної структури, зміни величини дипольного моменту і, відповідно, електрофізичних властивостей.

З огляду на наведене вище, дослідження фазових рівноваг у квазіпотрійній системі $Tl_2Se-TlInSe_2-Tl_4P_2Se_6$ (вторинна від загальної системи $Tl_2Se-In_2Se_3-P_2Se_4$), вивчення характеру процесів фізико-хімічної взаємодії, кристалоструктурних особливостей проміжних сполук є актуальним як з теоретичної точки зору, так і стосовно практичного використання.

© І.Є.Барчій, В.О.Товт, М.П'ясецькі, А.О.Федорчук, А.І.Погодін, М.Й.Філеп, І.П.Стерчо, 2019

Система $Tl_2Se-In_2Se_3-P_2Se_4$ характеризується утворенням проміжних сполук: $TlInSe_2$ плавиться конгруентно при 1023 К, $TlIn_5Se_8$ утворюється за перитектичною реакцією $L + In_2Se_3 \leftrightarrow TlIn_5Se_8$ при 1029 К (система $Tl_2Se-In_2Se_3$) [14], $Tl_4P_2Se_6$ з конгруентним характером плавлення при 758 К ($Tl_2Se-P_2Se_4$), $In_4(P_2Se_6)_3$ утворюється за синтетичною реакцією $L1+L2 \leftrightarrow In_4(P_2Se_6)_3$ при 880 К ($In_2Se_3-P_2Se_4$) [15], $TlInP_2Se_6$ формується на перетині перерізів $Tl_4P_2Se_6-In_4(P_2Se_6)_3$ та $TlInSe_2-P_2Se_4$. Триангуляція системи $Tl_2Se-In_2Se_3-P_2Se_4$ [16] показала, що вона поділяється квазібінарними перерізами $In_2Se_3-TlInP_2Se_6$, $TlInSe_2-Tl_4P_2Se_6$, $TlInP_2Se_6-Tl_4P_2Se_6$, $TlInSe_2-TlInP_2Se_6$, $TlInP_2Se_6-In_4(P_2Se_6)_3$ та $TlInP_2Se_6-P_2Se_4$ на шість вторинних квазіпотрійних підсистем, серед яких квазіпотрійна система $Tl_2Se-TlInSe_2-Tl_4P_2Se_6$ є предметом нашого дослідження.

ЕКСПЕРИМЕНТ ТА ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ. Вихідні тернарні сполуки $TlInSe_2$, $Tl_4P_2Se_6$ одержували прямим однотемпературним методом шляхом сплавлення стехіометричних кількостей попередньо синтезованого талій (I) селеніду з елементарними індієм, фосфором та селеном у вакуумованих до 0.13 Па кварцових ампулах. Використовували елементарні компоненти високого ступеня чистоти (не менше 99.99 %): талій марки Tl-000, індій ос.ч. In-7N, фосфор ос.ч. 9-3, селен ос.ч. 17-3. Максимальна температура синтезу становила: для $TlInSe_2$ — 1073, $Tl_4P_2Se_6$ — 853 К, витримка при максимальних температурах — 72 години. Лінійність процесів нагрівання та охолодження (швидкість 50 К/год) контролювали програмованим пристроєм РІФ-101. Для вивчення фазових рівноваг у квазіпотрійній системі $Tl_2Se-TlInSe_2-Tl_4P_2Se_6$ з вихідних сполук було синтезовано 26 подвійних та потрійних сплавів, склад яких підбирався для встановлення координат нонваріантних процесів, границь взаємної розчинності компонентів та проведення математичного моделювання фізико-хімічної взаємодії. Максимальна температура синтезу та час витримки сплавів становили відповідно 1073 К та 48 годин, швидкість нагрівання та

охолодження 250 К/год. Для приведення сплавів у рівноважний стан при 573 К проводили гомогенізуючий відпал протягом 336 годин з наступним загартуванням у “льодяній воді”.

Ідентифікацію складних сполук та дослідження сплавів системи здійснювали методами диференціального термічного (ДТА) (хромель-алюмелева термопара, точність визначення 5 К, автоматична фіксація процесів на комп'ютері), рентгенівських фазового (РФА) (ДРОН-3, ДРОН 4-13, CuK_{α} , Ni-фільтр) та структурного (РСА) (Guinier Huber G670 за методом Гінье на проходження випромінювання $CuK_{\alpha 1}$), мікроструктурного (МСА) (металургійний мікроскоп Lomo Metam R-1) аналізів. При встановленні фазового складу сплавів використовували комплекс програм Powder Cell 2.1, кристалохімічних розрахунків — WinCSD [17]. Для математичної побудови проекції поверхні ліквідусу моделювали фізико-хімічну взаємодію у багатокомпонентних системах за симплексним методом [18, 19].

На основі результатів ДТА, РФА, МСА, математичного моделювання та термічних досліджень [14, 20] вперше побудовані просторова діаграма стану квазіпотрійної системи $Tl_2Se-TlInSe_2-Tl_4P_2Se_6$ (рис. 1), проекція ліквідусу на концентраційний трикутник (рис. 2). Температури конгруентного плавлення сполук складають Tl_2Se (655 К), $TlInSe_2$ (1029 К), $Tl_4P_2Se_6$ (789 К), відповідають вершинам тригональної призми А, В, С. Для сполуки $Tl_4P_2Se_6$, вище за температури гомогенізуючого відпалу 573 К, зафіксовані поліморфні перетворення при 689 К (С') та 772 К (С"). Сторони квазіпотрійної системи $Tl_2Se-TlInSe_2-Tl_4P_2Se_6$ утворюють три системи евтектичного типу з формуванням граничних твердих розчинів на основі складних селенідів: α — на основі Tl_2Se , β — $TlInSe_2$, γ , δ , ϵ — на основі $ltm-$, $mtm-$ та $htm-Tl_4P_2Se_6$ (де $ltm-$, $mtm-$ та $htm-$ відповідно низько-, середньо- та високотемпературні модифікації). В системі $Tl_2Se-TlInSe_2$ відбувається бінарний нонваріантний евтектичний процес $L \leftrightarrow Tl_2Se + TlInSe_2$ ($e1 - 614$ К) [17]; у системі $Tl_2Se-Tl_4P_2Se_6$ (часткова від $Tl_2Se-P_2Se_4$) — нонваріантний евтектичний процес $L \leftrightarrow Tl_2Se +$

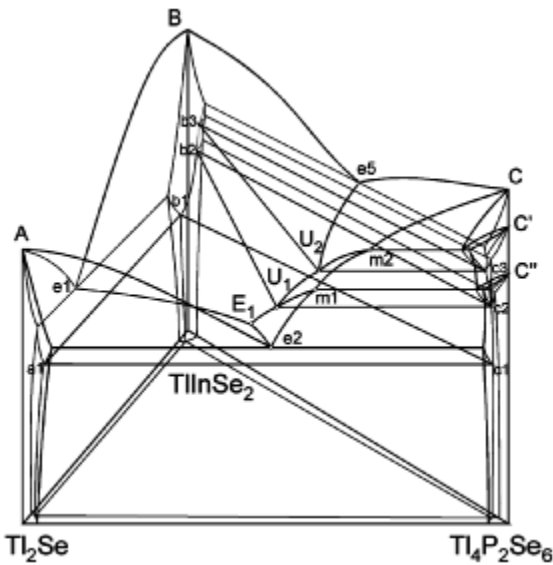


Рис. 1. Просторова діаграма стану квазіпотрійної системи $Tl_2Se-TlInSe_2-Tl_4P_2Se_6$.

$ltmTl_4P_2Se_6$ ($e2 - 610$ K), метатектичний процес $htmTl_4P_2Se_6 \leftrightarrow L + mtmTl_4P_2Se_6$ ($m2 - 47$ K), метатектичний процес $mtmTl_4P_2Se_6 \leftrightarrow L + ltmTl_4P_2Se_6$ ($m1 - 40$ K); у системі $TlInSe_2-Tl_4P_2Se_6$ (квазібінарний переріз загальної трикомпонентної системи $Tl_2Se-In_2Se_3-P_2Se_4$) — неваріантний евтектичний процес $L \leftrightarrow htmTl_4P_2Se_6 + TlInSe_2$ ($e5 - 776$ K) [20].

Ліквідус системи $Tl_2Se-TlInSe_2-Tl_4P_2Se_6$ (рис. 2) утворюють поля первинних кристалізацій α -фази $Tl_2Se-e1-E1-e2-Tl_2Se$, β -фази $TlInSe_2-e5-U2-U1-E1-TlInSe_2$, γ -фази $m1-U1-E1-e2-m1$, δ -фази $m2-U2-U1-m1-m2$, ϵ -фази $Tl_4P_2Se_6-e5-U2-m2-Tl_4P_2Se_6$. Площина $alb1c1$ відповідає неваріантному евтектичному перетворенню $LTl_2Se + TlInSe_2 + ltmTl_4P_2Se_6$ (539 K). Дві поверхні характеризуються проходженням перитектичних процесів на основі поліморфних перетворень тернарної сполуки $Tl_4P_2Se_6$ — $U2b3c3U2$ ($L + htmTl_4P_2Se_6 \leftrightarrow mtmTl_4P_2Se_6 + TlInSe_2$, 693 K) та $U1b2c2U1$ ($L + mtmTl_4P_2Se_6 \leftrightarrow$

$ltmTl_4P_2Se_6 + TlInSe_2$, 620 K). Система $Tl_2Se - TlInSe_2-Tl_4P_2Se_6$ характеризується проходженням моноваріантних евтектичних процесів: $L \leftrightarrow htmTl_4P_2Se_6 + TlInSe_2$ ($e5-U2$, 776–693 K), $L \leftrightarrow Tl_2Se + TlInSe_2$ ($e1-E1$, 614–539 K), $L \leftrightarrow Tl_2Se + ltmTl_4P_2Se_6$ ($e2-E1$, 610–539 K); моноваріантних перитектичних процесів: $L + htmTl_4P_2Se_6 \leftrightarrow ltmTl_4P_2Se_6$ ($m1-U1$, 640–620 K), $L + htmTl_4P_2Se_6 \leftrightarrow mtmTl_4P_2Se_6$ ($m2-U2$, 747–693 K), $L + mtmTl_4P_2Se_6 \leftrightarrow TlInSe_2$ ($U2-U1$, 693–620 K), $L + ltmTl_4P_2Se_6 \leftrightarrow TlInSe_2$ ($U1-E1$, 620–539 K). Лінії моноваріантних рівноваг перетинаються в трьох точках: $U2$ — неваріантний перитектичний процес $L + htmTl_4P_2Se_6 \leftrightarrow TlInSe_2 + mtmTl_4P_2Se_6$ (12 % мол. Tl_2Se , 20 % мол. $TlInSe_2$, 68 % мол. $Tl_4P_2Se_6$, 693 K), $U1$ — неваріантний перитектичний процес $L + mtmTl_4P_2Se_6 \leftrightarrow TlInSe_2 + ltmTl_4P_2Se_6$ (38 % мол. Tl_2Se , 9 % мол. $TlInSe_2$, 53 % мол. $Tl_4P_2Se_6$, 620 K), $E1$ — неваріантний евтектичний процес $L \leftrightarrow Tl_2Se + TlInSe_2 + ltmTl_4P_2Se_6$ (47 % мол. Tl_2Se , 7 % мол. $TlInSe_2$, 46 % мол. $Tl_4P_2Se_6$, 539 K).

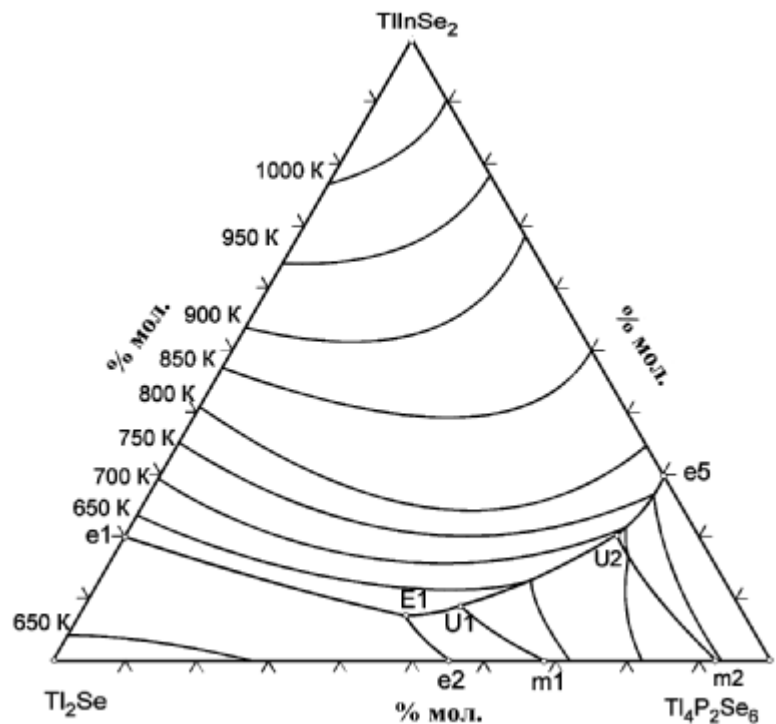


Рис. 2. Проекція поверхні ліквідусу на концентраційний трикутник квазіпотрійної системи $Tl_2Se-TlInSe_2-Tl_4P_2Se_6$.

Т а б л и ц я 1

Кристалохімічні параметри сполук Tl_2Se , $TlInSe_2$, $Tl_4P_2Se_6$

Сполука	Сингонія, пр.гр.	Параметри кристалічної ґратки
Tl_2Se [23]	Тетрагональна, $P4/n$	$a = 8.5400$; $c = 12.3800$ Å
$TlInSe_2$ [20]	Моноклінна, $P12_1/c1$	$a = 12.239(2)$, $b = 9.055(2)$, $c = 12.328(2)$ Å, $\beta = 98.83(1)$
$Tl_4P_2Se_6$ [24]	Тетрагональна, $I4/mcm$	$a = 8.06413(4)$, $c = 6.83310(4)$ Å

Кристалоструктурні дослідження складних селенідів $TlInSe_2$, $Tl_4P_2Se_6$ проводили методом порошку. Уточнення структурних параметрів здійснювали методом Рітвельда, шляхом порівняння теоретично розрахованого профілю дифрактограми з експериментальним (табл. 1). В якості вихідної моделі для сполуки $Tl_4P_2Se_6$ використовували модель, взятую з роботи [21], для сполуки $TlInSe_2$ розрахунки

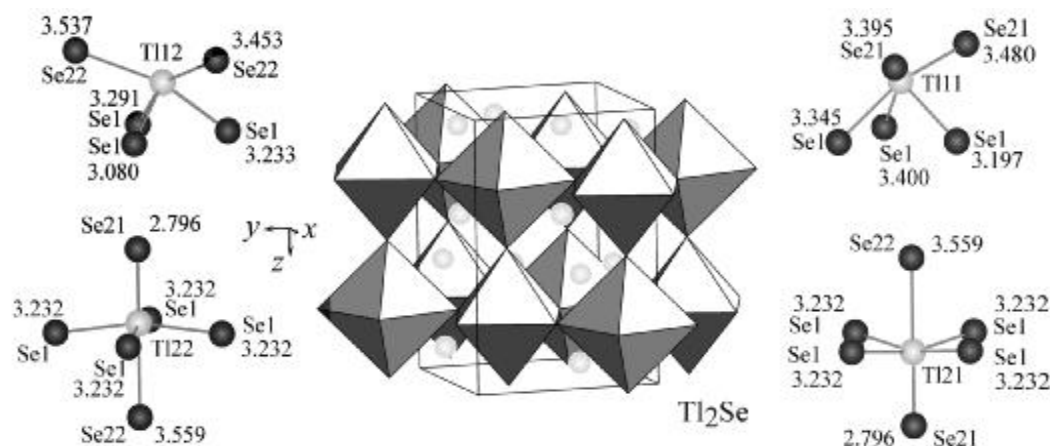


Рис. 3. Укладання октаедрів $[TlSe_6]$, координаційне оточення атомів талію у структурі сполуки Tl_2Se та міжатомні відстані $Tl-Se$ [23].

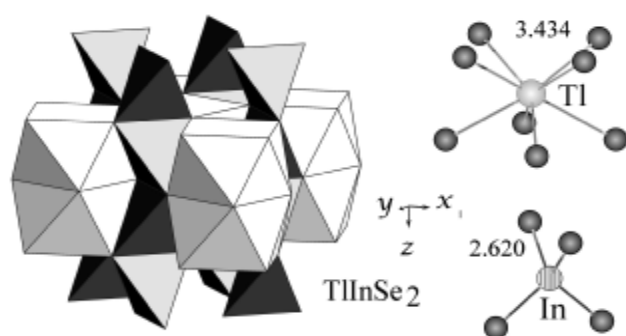


Рис. 4. Укладання тетраедрів $[InSe_4]$, тетрагональних антипризм $[TlSe_8]$ у структурі сполуки $TlInSe_2$ та міжатомні відстані $Tl-Se$, $In-Se$ [20].

Утворення нових складних сполук в системі не виявлено. Найбільш протяжні області гомогенності встановлено для сполук $TlInSe_2$ та $Tl_4P_2Se_6$ (5–8 % мол.).

проводили у наближенні до структурного типу $TlGaTe_2$ [22].

У структурі Tl_2Se (структурний тип Tl_5Se_3) можна виділити два сорти атомів талію (рис. 3). Катіонну підґратку утворюють іони $Tl11^+$ та $Tl12^+$, які координують навколо себе іони Se^{2-} (розташовані відповідно у вершинах сильно деформованого та дефектного -1 октаедрів). $Tl21^+$ та $Tl22^+$ виступають в якості центрального аніоноутворюючого атома і розташовуються всередині октаедрів $[TlSe_6]$.

Структуру сполуки $TlInSe_2$ можна розглядати як похідну структури бінарного $TlSe$, в якій шляхом ізовалентного заміщення іони In^{3+} займають позиції Tl^{3+} у центрах тетраедрів з іонів Se^{2-} (рис. 4). Катіони Tl^+ координують навколо себе вісьмома зв'язками з Se^{2-} аніонні групи $[InSe_4]^{5-}$.

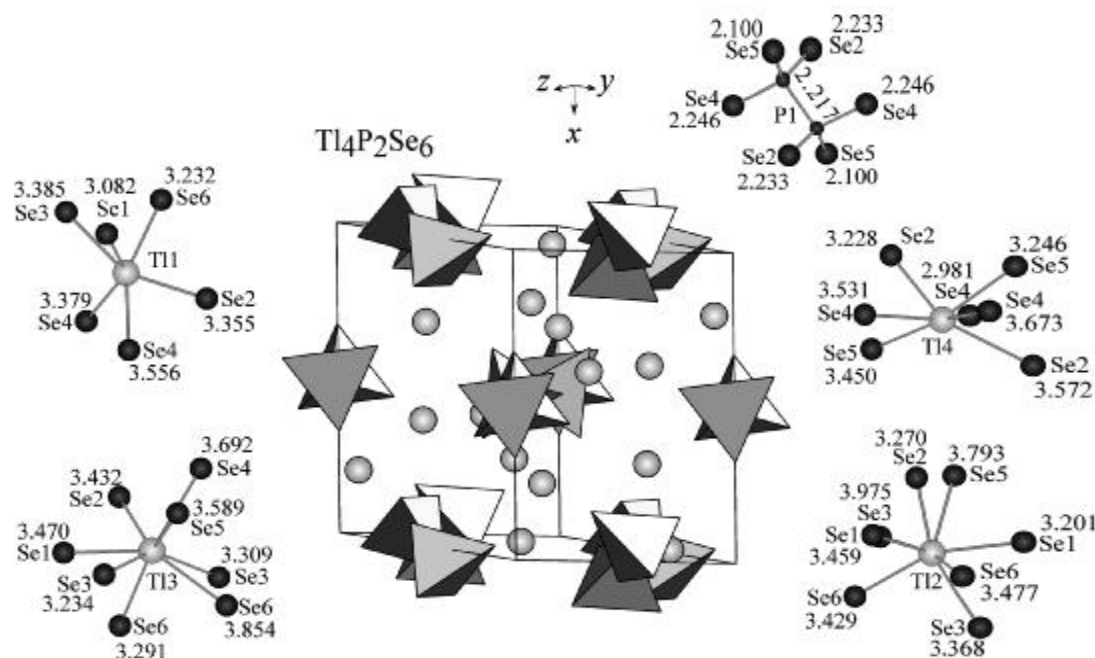


Рис. 5. Укладання зрощених тетраедрів аніонної групи $[P_2Se_6]^{4-}$ у структурі сполуки $Tl_4P_2Se_6$ та міжатомні відстані Tl–Se [24].

Кристалічна структура $Tl_4P_2Se_6$ формується атомами аніонної групи $[P_2Se_6]^{4-}$, між якими у тетраедричних порожнинах розташовані катіони Tl^+ (рис. 5). Аніонна група $[P_2Se_6]^{4-}$ утворюється парою атомів P–P, кожний з яких зв'язаний з трьома іонами Se^{2-} (розташовуються у вершинах зрощених тетраедрів).

Кристалохімічні дослідження дозволили дати оцінку типу хімічного зв'язку у складних селенідах шляхом співставлення розрахункових та експериментальних значень міжатомних відстаней (табл. 2). Аналіз результатів вказує на те, що для бінарного талій (I) селеніду характерний змішаний тип хімічного зв'язку — іонно-ковалентний. Довжина зв'язку Tl–Se наближається до суми іонних радіусів Tl^+ і Se^{2-} , що свідчить про перевагу іонної складової.

При переході від бінарного Tl_2Se до тернарної сполуки $Tl_4P_2Se_6$, завдяки транс-впливу у системі зв'язків Tl–Se–P, збільшується поляризація зв'язків Tl–Se, що вказує на зростання вкладу іонної складової хімічного зв'язку. Протилежна картина спостерігається для зв'язків In–Se у сполуці $TlInSe_2$, поляризація яких

Т а б л и ц я 2

Розрахункові та експериментальні значення міжатомних відстаней у складних селенідах Tl_2Se , $TlInSe_2$, $Tl_4P_2Se_6$

Сполука	Tl–Se	In–Se	P–Se
Експериментальні відстані, Å			
Tl_2Se	3.11–3.82		
$TlInSe_2$	3.43	2.62	
$Tl_4P_2Se_6$	2.98–3.98		2.10–2.25
Розрахункові відстані, Å [25]			
$\sum r_{ков}$	2.64	2.60	2.22
$\sum r_{іон}$	3.38	2.72	2.35

Примітка. Міжатомні відстані представлені між катіонами Tl^+ , In^{3+} та Se^{2-} аніонних груп. $\sum r_{ков}$ і $\sum r_{іон}$ — відповідно сума ковалентних та іонних радіусів для кристалів.

зменшується (для бінарного In_2Se_3 зв'язок In–Se складає 2.75–3.52 Å), що приводить до підвищення вкладу ковалентної складової.

Таблиця 3

Розрахунок кристалохімічних формульних складів сполук $TlInSe_2$, $Tl_4P_2Se_6$ і твердих розчинів на її основі

Фаза	Кристалохімічний склад
$(Tl_4P_2Se_6)_{0.95}(Tl_2Se)_{0.05}$	$Tl_{3900}[P_2Se_6]_{950}[]_{100} \leftrightarrow Tl_{3900}P_{1900}Se_{5700}[]_{100}$
Стехіометрія $Tl_4P_2Se_6$	$Tl_{4000}[P_2Se_6]_{1000} \leftrightarrow Tl_{4000}P_{2000}Se_{6000}$
$(Tl_4P_2Se_6)_{0.95}(TlInSe_2)_{0.05}$	$Tl_{3850}In_{50}[P_2Se_6]_{950}Se_{100} \leftrightarrow Tl_{3850}In_{50}P_{1900}Se_{5800}$
$(TlInSe_2)_{0.95}(Tl_4P_2Se_6)_{0.05}$	$Tl_{523}In_{432}P_{45}Se_{1000}$
Стехіометрія $TlInSe_2$	$Tl_{500}In_{500}Se_{1000}$
$(TlInSe)_{0.95}(Tl_2Se)_{0.05}$	$Tl_{525}In_{475}Se_{975}[]_{25}$

Розглянемо механізм утворення твердих розчинів на основі сполук $TlInSe_2$, $Tl_4P_2Se_6$ з позицій кристалохімічних формульних складів [26].

Для сполуки $TlInSe_2$ стехіометричного складу кристалохімічна формула відповідає $Tl_{500}In_{500}Se_{1000}$. На 1000 атомів (500 ат. Tl + 500 ат. In), які формують катіонну підґратку, припадають 1000 ат. Se в аніонній підґратці (табл. 3). При розчиненні 5 % мол. Tl_2Se у матричній структурі $TlInSe_2$ одержано склад твердого розчину, який описується кристалохімічною формулою $Tl_{525}In_{475}Se_{975}[]_{25}$. У катіонній підґратці завдяки ізовалентній заміні In^{3+} на $3Tl^{+}$ загальне число атомів залишається сталим (525 ат. Tl + 475 ат. In). В аніонній підґратці число атомів Se менше, ніж для стехіометричного складу, що вказує на утворення вакансій. Твердий розчин утворюється за механізмом заміщення у катіонній підґратці та віднімання у аніонній підґратці. Кристалохімічний склад твердого розчину $(TlInSe_2)_{0.95}(Tl_4P_2Se_6)_{0.05}$ описується формулою $Tl_{523}In_{432}P_{45}Se_{1000}$. Число атомів у катіонній та аніонній підґратках залишається сталим, що вказує на формування твердого розчину за механізмом заміщення ($In^{3+} + 3Tl^{+}P^{4+}$).

Стехіометричному складу сполуки $Tl_4P_2Se_6$ відповідає кристалохімічна формула $Tl_{4000}[P_2Se_6]_{1000}$ ($Tl_{4000}P_{2000}Se_{6000}$), де на 4000 атомів

Tl та 2000 атомів P (катіонна підґратка) припадає 6000 атомів Se (утворюють 1000 аніонних груп $[P_2Se_6]$). При розчиненні 5 % мол. Tl_2Se у матричній структурі $Tl_4P_2Se_6$ одержуємо склад твердого розчину, який описується кристалохімічною формулою $Tl_{3900}P_{1900}Se_{5700}[]_{100}$, де на 5800 іонів $Tl^{+} + P^{4+}$ катіонної підґратки припадає 5700 іонів Se^{2-} (утворюють 950 аніонних груп $[P_2Se_6]$), що приводить до утворення в аніонній підґратці вакансій, і, відповідно, структури віднімання. При розчиненні 5 % мол. $TlInSe_2$ кристалохімічний склад твердого розчину $(Tl_4P_2Se_6)_{0.95}(TlInSe_2)_{0.05}$ описується формулою $Tl_{3850}In_{50}P_{1900}Se_{5800}$ ($Tl_{3850}In_{50}[P_2Se_6]_{950}Se_{100}$). За рахунок гетеровалентного заміщення $Tl^{+} \leftrightarrow In^{3+}$ та заповнення утворених 50 вакансій по аніонній групі $[P_2Se_6]^{4-}$ іонами Se^{2-} формування твердого розчину відбувається за механізмом заміщення як в катіонній, так і аніонній підґратках.

ВИСНОВКИ. За результатами ДТА, РФА, МСА та математичного моделювання вивчено характер фізико-хімічної взаємодії у квазіпотрійній системі $Tl_2Se-TlInSe_2-Tl_4P_2Se_6$, побудовано просторову діаграму стану та проєкцію поверхні ліквідусу на концентраційний трикутник. Встановлено, що в системі відбуваються нонваріантні процеси: евтектичний $E1 - L \leftrightarrow Tl_2Se + TlInSe_2 + ltmTl_4P_2Se_6$ (47 % мол. Tl_2Se , 7 % мол. $TlInSe_2$, 46 % мол. $Tl_4P_2Se_6$, 539 К), перитектичний $U1 - L + mtmTl_4P_2Se_6 \leftrightarrow TlInSe_2 + ltmTl_4P_2Se_6$ (38 % мол. Tl_2Se , 9 % мол. $TlInSe_2$, 53 % мол. $Tl_4P_2Se_6$, 620 К), $U2 -$ перитектичний $L + htmTl_4P_2Se_6 \leftrightarrow TlInSe_2 + mtmTl_4P_2Se_6$ (12 % мол. Tl_2Se , 20 % мол. $TlInSe_2$, 68 % мол. $Tl_4P_2Se_6$, 693 К). В системі утворюються граничні тверді розчини на основі вихідних компонентів (до 5–8 % мол.). Формування нових сполук не зафіксовано. Кристалохімічний аналіз сполук Tl_2Se , $TlInSe_2$, $Tl_4P_2Se_6$ показав, що вони характеризуються змішаним іонно-ковалентним типом хімічного зв'язку. При переході від бінарного Tl_2Se до тернарної сполук $TlInSe_2$ відбувається посилення кова-

лентної складової зв'язку In–Se, до $Tl_4P_2Se_6$ — спостерігається протилежна зміна, зростання іонної компоненти зв'язку Tl–Se. Результати досліджень механізмів формування твердих розчинів з позицій кристалохімічних формульних складів вказують на утворення структур заміщення при взаємній розчинності тернарних сполук $TlInSe_2$, $Tl_4P_2Se_6$. Розчинення бінарного Tl_2Se у тернарних селенідах приводить до формування твердих розчинів за механізмом заміщення та віднімання.

КВАЗИТРОЙНАЯ СИСТЕМА $Tl_2Se-TlInSe_2-Tl_4P_2Se_6$
И.Е.Барчий^{1*}, В.А.Трвт¹, М.Пясецки², А.А.Федорчук³, А.И.Погодин¹, М.И.Филеп¹, И.П.Стерчо¹

¹ Ужгородский национальный университет, ул. Пидгирна, 46, Ужгород, 88000, Украина

² Ченстоховский университет имени Яна Длугоша, ул. Армии Крайовой, 13/15, Ченстохова, 42200, Польша

³ Львовский национальный университет ветеринарной медицины и биотехнологии, ул. Пекарска, 50, Львов, 79010, Украина

* e-mail: i_barchiy@ukr.net

Классическими методами физико-химического анализа (ДТА, РФА, МСА) и математического моделирования впервые изучены фазовые равновесия в квазитройной системе $Tl_2Se-TlInSe_2-Tl_4P_2Se_6$, построена пространственная диаграмма состояния, проекция поверхности ликвидуса на концентрационный треугольник, установлен характер и координаты невариантных процессов. Показано, что система характеризуется эвтектическим типом взаимодействия с образованием граничных твердых растворов на основе исходных соединений. С кристаллохимических позиций рассмотрены закономерности изменения типа химической связи при переходе от Tl_2Se к тройным соединениям $TlInSe_2$ и $Tl_4P_2Se_6$, механизма образования твердых растворов.

К л ю ч е в ы е с л о в а: селенидфосфаты, фазовые равновесия, диаграмма состояния, кристаллическая структура, твердые растворы.

$Tl_2Se-TlInSe_2-Tl_4P_2Se_6$ QUASITERNARY SYSTEM

I.E.Barchiy¹, V.A.Trvt¹, M.Piasecki², A.A.Fedorchuk³, A.I.Pogodin¹, M.Y.Filep¹, I.P.Stercho¹

¹ Uzhhorod National University, 46 Pidgirna Str.,

Uzhgorod, 88000, Ukraine

² J.Dlugosz University, 13/15 Armii Krajowej Str., Czestochowa, 42200, Poland

³ Lviv National University of Veterinary Medicine and Biotechnologies, 50 Pekarska Str., Lviv, 79010, Ukraine

* e-mail: i_barchiy@ukr.net

Complex chalcogenide compound are widely used as working elements for semiconductor optical technology, thermal generation, solar power. Special attention is paid to compounds of the $M_2P_2Se_6$ type ($M - Ag, Cu$) which due to its layer crystal structure possess promising ferroelectric, thermoelectric and electro-optical properties. Heterovalent substitutions of cations $2M^{2+} \leftrightarrow 4M^{1+}$ in the composition of $M_2P_2Se_6$ type compounds must leads to deformation of the crystal structure, changing in the value of the dipole moment and, accordingly, to change the electro-physical properties.

The $Tl_2Se-In_2Se_3-P_2Se_4$ system characterized by the formation of intermediate complex compounds which melts congruently $TlInSe_2$ (1023 K), $Tl_4P_2Se_6$ (758 K), $TlInP_2Se_6$ (875 K) and $TlIn_5Se_8$ (melts incongruently $L + In_2Se_3TlIn_5Se_8$ at 1029 K), $In_4(P_2Se_6)_3$ (formed by syntactic reaction at 880 K). Triangulation of the $Tl_2Se-In_2Se_3-P_2Se_4$ system was shown that then divided on secondary quasiternary systems, one of them is $Tl_2Se-TlInSe_2-Tl_4P_2Se_6$.

Phase equilibria in the $Tl_2Se-TlInSe_2-Tl_4P_2Se_6$ quasiternary system were studied using classical methods of physicochemical analysis DTA (chromel-alumel thermocouple, with an accuracy of 5 K), XRD (DRON-4-13 diffractometer, CuK_{α} radiation, Ni filter, Guinier Huber G670 diffractometer, $CuK_{\alpha 1}$ radiation), MSA (metallographic microscope Lomo Metam R1) in combination with the simplex method of mathematical modeling of phase equilibria in multi-component systems. Crystal structure calculation was carried out with program WinCSD.

Investigation of physical-chemical interaction allowed to constructed perspective view of phase state diagram and liquidus surface projection of the $Tl_2Se-TlInSe_2-Tl_4P_2Se_6$ ternary system. In the ternary system formed the boundary solid solution: α — on the basis of Tl_2Se , β — on the basis of $TlInSe_2$, γ, δ, ϵ — on the basis of $ltm-, mtm-$ and $htm-Tl_4P_2Se_6$ ($ltm-, mtm-, htm$ — low, middle and high temperature modification, respectively). The liquidus of the ternary system consists of primary crystallization areas: $Tl_2Se-e1-E1-e2-Tl_2Se$ (α phase), $TlInSe_2-e3-U2-U1-E1-TlInSe_2$ (β phase), $m1-U1-E1-e2-m1$ (γ phase), $m2-U2-U1-m1-m2$ (δ phase) and $Tl_4P_2Se_6-e5-U2-m2-Tl_4P_2Se_6$ (ϵ phase). The $Tl_2Se-TlInSe_2-$

Tl₄P₂Se₆ quasiternary system is characterized by the processes: monovariant eutectic L ↔ htmTl₄P₂Se₆ + TlInSe₂ (e5-U2, 776–693 K), monovariant eutectic L ↔ Tl₂Se + TlInSe₂ (e1-E1, 614–539 K), monovariant eutectic L ↔ Tl₂Se + ltmTl₄P₂Se₆ (e2-E1, 610–539 K); monovariant peritectic L + mtmTl₄P₂Se₆ ↔ ltmTl₄P₂Se₆ (m1-U1, 640–620 K); monovariant peritectic L + htmTl₄P₂Se₆ ↔ mtmTl₄P₂Se₆ (m2-U2, 747–693 K); monovariant peritectic L + mtmTl₄P₂Se₆ ↔ TlInSe₂ (U2-U1, 693–620 K); monovariant peritectic L + ltmTl₄P₂Se₆ ↔ TlInSe₂ (U1-E1, 620–539 K). Lines of the monovariant equilibria are crossed in three points: U2 — invariant peritectic process L + htmTl₄P₂Se₆ ↔ TlInSe₂ + mtmTl₄P₂Se₆ (12 % mol. Tl₂Se, 20 % mol. TlInSe₂, 68 % mol. Tl₄P₂Se₆, 693 K), U1 — invariant peritectic process L + mtmTl₄P₂Se₆ ↔ TlInSe₂ + ltmTl₄P₂Se₆ (38 % mol. Tl₂Se, 9 % mol. TlInSe₂, 53 % mol. Tl₄P₂Se₆, 620 K), E1 — invariant eutectic process L ↔ Tl₂Se + TlInSe₂ + ltmTl₄P₂Se₆ (47 % mol. Tl₂Se, 7 % mol. TlInSe₂, 46 % mol. Tl₄P₂Se₆, 539 K). New complex compounds were not observed in the ternary system. Limited solid solutions on the basis of TlInSe₂, Tl₄P₂Se₆ initial compounds are not up to 5–8 % mol.

Crystal-structure studies of Tl₂Se, TlInSe₂ and Tl₄P₂Se₆ complex chalcogenides were carried out by a powder method, refinement of the structural parameters — by the Rietveld method. The lattice parameters are: Tl₂Se — P4/n, a = 8.540, c = 12.380 Å; TlInSe₂ — I4/mcm, a = 8.064, c = 6.833 Å, Tl₄P₂Se₆ — P121/c1, a = 12.239, b = 9.055, c = 12.328 Å, β = 98.83. Crystal-chemical analysis of the compounds showed that they are characterized by a mixed ion-covalent type of chemical bond. During the transition from the binary Tl₂Se to TlInSe₂ ternary compound the covalent component of the In–Se bond is enhanced, the opposite change is observed for Tl₄P₂Se₆, an increase in the ion component of the Tl–Se bond. The study of the mechanisms of formation of solid solutions showed that with the reciprocal solubility of the TlInSe₂, Tl₄P₂Se₆ ternary compounds characterized by the formation of substitution structure, the dissolution of Tl₂Se in ternary selenides follows the substitution and subtraction mechanism.

Key words: selenodiphosphate, phase diagrams, state diagrams, crystal structure, solid solutions.

ЛІТЕРАТУРА

1. Kanadzidis M.G. The Role of Solid State Chemistry in the Discovery of New Thermoelectric Materials // Semiconductors and Semimetals / Ed. Terry M. Tritt. -San Diego, San Francisco, N.Y.: Academ. Press, 2001.
2. Шевельков А.В. Химический аспект в создании термоэлектрических материалов // Успехи химии. -2008. -77. -С. 3–21.
3. McGuire M.A., Reynolds T.K., DiSalvo F.J. Exploring Thallium Compounds as Thermoelectric Materials: Seventeen New Thallium Chalcogenides // Chem. Mater. -2005. -17. -P. 2875–2884. DOI: 10.1021/cm050412c.
4. Barchij I.E., Sabov M.Yu., El-Naggar A.M. et al. Tl₄SnS₃, Tl₄SnSe₃ and Tl₄SnTe₃ crystals as novel IR induced photoelectronic materials // J. Mater. Sci.: Mater. Electron. -2016. -27. -P. 3901–3905. DOI: 10.1007/s10854-015-4240-4.
5. Reshak A.H., Alahmed Z.A., Barchij I. et al. The influence of replacing Se by Te on electronic structure and optical properties of Tl₄PbX₃ (X = Se or Te): Experimental and Theoretical investigations // RSC Adv. -2015. -5. -P. 1–9. DOI: 0.1039/C5RA20956K.
6. Israel R., De Gelder R., Smits J.M.M. et al. Crystal structures of di-tin-hexa(seleno)hypodiphosphate, Sn₂P₂Se₆, in the ferroelectric and paraelectric phase. // Z. Kristallogr. -1998. -213. -P. 34–41. DOI: <https://doi.org/10.1524/zkri.1998.213.1.34>.
7. 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. -P. 139, 149. DOI: [https://doi.org/10.1016/S1359-0286\(97\)80058-7](https://doi.org/10.1016/S1359-0286(97)80058-7).
8. Chung I., Karst A.L., Weliky D.P., Kanatzidis M.G. [P₆Se₁₂]⁴⁻: A Phosphorus-Rich Selenophosphate with Low-Valent P Centers // Inorg. Chem. -2006. -45. -P. 2785–2787. DOI: 10.1021/ic0601135.
9. Galdamez A., Manriquez V., Kasaneva J., Avila R.E. Synthesis, characterization and electrical properties of quaternary selenodiphosphates: AMP₂Se₆ with A = Cu, Ag and M = Bi, Sb // Mat. Res. Bull. -2003. -38. -P. 1063–1072. DOI: 10.1016/S0025-5408(03)00068-0.
10. Pfeiff R., Kniep R. Quaternary selenodiphosphates (IV): M(I)M(III)[P₂Se₆], (M(I) = Cu, Ag; M(III) = Cr, Al, Ga, In) // J. Alloys Comp. -1992. -186. -P. 111–133. DOI: [https://doi.org/10.1016/0925-8388\(92\)90626-K](https://doi.org/10.1016/0925-8388(92)90626-K).
11. Gave M.A., Bilc D., Mahanti S.D. et al. On the lamellar compounds CuBiP₂Se₆, AgBiP₂Se₆ and AgBiP₂S₆. antiferroelectric phase transitions due to cooperative Cu⁺ and Bi³⁺ ion motion // Inorg. Chem. -2005. -44. -P. 5293–5303. DOI: 10.1021/ic050357+.
12. Cajipe V.B., Ravez J., Maisonneuve V. et al. Copper ordering in lamellar CuMP₂S₆ (M = Cr, In) Transition to an antiferroelectric or ferroelectric

- phase // *Ferroelectrics*. -1996. -**185**. -P. 135–138. DOI: <https://doi.org/10.1080/00150199608210497>.
13. Bourdon X., Maisonneuve V., Cajipe V.B. et al. Copper sublattice ordering in layered $CuMP_2S_6$ ($M = Cr, In$) // *J. Alloys Comp.* -1999. -**283**. -P. 122–127. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0925-8388\(98\)00899-8](https://doi.org/10.1016/S0925-8388(98)00899-8).
 14. Mucha I. Phase diagram for the quasi-binary thallium (I) selenide–indium (III) selenide system // *Thermochim. Acta*. -2012. -**550**. -P. 1–4. DOI: 10.1016/j.tca.2012.09.028.
 15. Voroshilov Y.V., Gebesh V.Y., Potorii M.V. Phase equilibria in the system In–P–Se and crystal structure of $\beta\text{-In}_4(\text{P}_2\text{Se}_6)_3$ // *Inorg. Mater.* -1991. -**27**. -P. 2141–2144.
 16. Товт В.О., Барчий І.Є., П'ясецькі М. та ін. Триангуляція квазіпотрійної системи $Tl_2Se\text{-}In_2Se_3\text{-}P_2Se_6$ // *Наук. вісн. Ужгород. ун-ту. Сер. Хімія*. -2016. -**2 (36)**. -С. 14–17.
 17. Akselrud L., Grin Yu. WinCSD: software package for crystallographic calculations (Ver. 4) // *J. Appl. Crystallogr.* -2014. -**47**. -P. 803–805. DOI: 10.1107/S1600576714001058.
 18. Барчий І.Є. Математичне моделювання фазових рівноваг у квазітернарній системі $Tl_2S\text{-}Tl_2Se\text{-}Tl_5Se_2I$ // *Укр. хим. журн.* -2001. -**67 (11)**. -С. 18–23.
 19. Barchiy I.E., Tatzkar A.R., Fedorchuk A.O., Plucinski K. // *J. Alloys Comp.* -2016. -**671**. -P. 109–113. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.02.078>.
 20. Товт В.О., Барчий І.Є., Федорчук А.О. та ін. Взаємодія в системі $TlInSe_2\text{-}Tl_4P_2Se_6$ // *Наук. вісн. Ужгород. ун-ту. Сер. Хімія*. -2017. -**1(37)**. -С. 55–58.
 21. Brockner W., Ohse L., Patzmann U. et al. Kristallstruktur und Schwingungsspektrum des Tetra-Thallium-Hexaselenidohypodiphosphates $Tl_4P_2Se_6$ // *Z. Naturforsch.* -1985. -**40a**. -P. 1248–1252.
 22. Banys J., Wondre F.R., Guseinov G. Powder diffraction study of $TlGaTe_2$, $TlInTe_2$ and $TlInSe_2$ // *Mater. Lett.* -1990. -**9**. -С. 269–274. DOI: [https://doi.org/10.1016/0167-577X\(90\)90059-U](https://doi.org/10.1016/0167-577X(90)90059-U).
 23. Man L.I., Parmon V.S., Imamov R.M., Avilov A.S. The electron diffraction determination on the structure of the tetragonal phase Tl_5Se_3 // *Kristallografiya*. -1980. -**25**. -P. 1070–1072.
 24. Barchii I.E., Tovt V.A., Piasecki M. et al. Physicochemical Interaction in the $TlInSe_2\text{-}TlInP_2Se_6$ System. // *Rus. J. Inorg. Chem.* -2018. -**63(4)**. -P. 537–542. DOI: 10.1134/S0036023618040034.
 25. Бацанов С.С. Экспериментальные основы структурной химии. -М.: Изд-во стандартов, 1986.
 26. Ормонт Б.Ф. Введение в физическую химию и кристаллохимию полупроводников. -М.: Высш. школа, 1982.

REFERENCES

1. Kanadzidis M.G. The Role of Solid State Chemistry in the Discovery of New Thermoelectric Materials. In: Terry M. Tritt (Eds.), *Semiconductors and Semimetals*. (San Diego, San Francisco, N.Y.: Academ. Press, 2001).
2. Shevelkov A.V. Chemical aspects of creation of thermoelectric materials. *Usp. Khim.* 2008. **77**: 867.
3. McGuire M.A., Reynolds T.K., DiSalvo F.J. Exploring Thallium Compounds as Thermoelectric Materials: Seventeen New Thallium Chalcogenides. *Chem. Mater.* 2005. **17**: 2875. DOI: 10.1021/cm050412c
4. Barchij I.E., Sabov M.Yu, El-Naggar A.M., Al-Zayed 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. DOI: 10.1007/s10854-015-4240-4
5. 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. DOI: 10.1039/C5RA20956K
6. 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, $Sn_2P_2Se_6$, in the ferroelectric and paraelectric phase. *Z. Kristallogr.* 1998. **213**: 34. DOI: <https://doi.org/10.1524/zkri.1998.213.1.34>
7. 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. DOI: [https://doi.org/10.1016/S1359-0286\(97\)80058-7](https://doi.org/10.1016/S1359-0286(97)80058-7)
8. Chung I., Karst A.L., Weliky D.P., Kanatzidis M.G. $[P_6Se_{12}]^{4-}$: A Phosphorus-Rich Selenophosphate with Low-Valent P Centers. *Inorg. Chem.* 2006. **45**: 2785. DOI: 10.1021/ic0601135
9. 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. DOI: 10.1016/S0025-5408(03)00068-0
10. 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. DOI: [https://doi.org/10.1016/0925-8388\(92\)90626-K](https://doi.org/10.1016/0925-8388(92)90626-K)
11. 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. DOI: 10.1021/ic050357+
 12. 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. DOI: <https://doi.org/10.1080/00150199608210497>
 13. Bourdon X., Maisonneuve V., Cajipe V.B., Payen C., Ravez J., Fischer J.E. Copper sublattice ordering in layered CuMP_2S_6 (M = Cr, In). *J. Alloys Comp.* 1999. **283**: 122. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0925-8388\(98\)00899-8](https://doi.org/10.1016/S0925-8388(98)00899-8)
 14. Mucha I. Phase diagram for the quasi-binary thallium (I) selenide-indium (III) selenide system. *Thermochimica Acta*. 2012. **550**: 1. DOI: 10.1016/j.tca.2012.09.028
 15. Voroshilov Y.V., Gebesh V.Y., Potorii M.V. Phase equilibria in the system In–P–Se and crystal structure of $\beta\text{-In}_4(\text{P}_2\text{Se}_6)_3$. *Inorg. Mater.* 1991. **27**: 2141.
 16. Tovt V.O., Barchij I.E., Piasecki M., Kityk I.V., Fedorchuk A.O., Solomon A.M., Pogodin A.I. Triangulation of the $\text{Tl}_2\text{Se}-\text{In}_2\text{Se}_3-\text{P}_2\text{Se}_4$ quasiternary system. *Nauch. Vestn. Uzhgorod. Univ. (Ser. Khim.)*. 2016. **2**(36): 14. [in Ukrainian].
 17. Akselrud L., Grin Yu.: WinCSD: software package for crystallographic calculations (Ver.4). *J. Appl. Crystallogr.* 2014. **47**: 803. DOI: 10.1107/S1600576714001058
 18. Barchij I.E. Mathematical design of phase equilibria in the $\text{Tl}_2\text{S}-\text{Tl}_2\text{Se}-\text{Tl}_5\text{Se}_2\text{I}$ quasiternary system. *Ukr. Khim. Zh.* 2001. **67**(11):18. [in Ukrainian].
 19. Barchij I.E., Tatzkar A.R., Fedorchuk A.O., Plucinski K. Phase diagrams of novel $\text{Tl}_4\text{SnSe}_4-\text{TlSbSe}_2-\text{Tl}_2\text{SnSe}_3$ quasi-ternary system following DTA and X-ray diffraction. *J. Alloys Comp.* 2016. **671**: 109. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.02.078>
 20. Tovt V.O., Barchij I.E., Fedorchuk A.O., Piasecki M., Kityk I.V., Solomon A.M., Pogodin A.I. Interaction in the $\text{TlInSe}_2-\text{Tl}_4\text{P}_2\text{Se}_6$ system. *Nauch. Vestn. Uzhgorod. Univ. (Ser. Khim.)*. 2017. **1**(37): 55. [in Ukrainian].
 21. Brockner W., Ohse L., Patzmann U., Eisenmann B., Schafer H. Kristallstruktur und Schwingungsspektrum des Tetra-Thallium-Hexaselenidohypodiphosphates $\text{Tl}_4\text{P}_2\text{Se}_6$. *Z. Naturforsch.* 1985. **40a**: 1248.
 22. Banys J., Wondre F.R., Guseinov G. Powder diffraction study of TlGaTe_2 , TlInTe_2 and TlInSe_2 . *Mater. Lett.* 1990. **9**: 269. DOI: [https://doi.org/10.1016/0167-577X\(90\)90059-U](https://doi.org/10.1016/0167-577X(90)90059-U)
 23. Man L.I., Parmon V.S., Imamov R.M., Avilov A.S. The electron diffraction determination on the structure of the tetragonal phase Tl_5Se_3 . *Kristallografiya*. 1980. **25**: 1070.
 24. Barchij I.E., Tovt V.A., Piasecki M., Fedorchuk A.A., Solomon 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. DOI: 10.1134/S0036023618040034
 25. Batsanov S.S. *Experimental basics of structural chemistry*. (Moscow: Standards Publishing, 1986). [in Russian].
 26. Ormont B.F. *Introduction to the physical chemistry and crystalchemistry of semiconductors*. (Moscow: High School, 1982). [in Russian].

Надійшла 02.04.2019