

УДК 544.[344+228]:546.[683+48+28+289+81]'23/24

DOI <https://doi.org/10.32782/pcsd-2021-2-5>**Іван ОЛЕКСЕЮК***доктор хімічних наук, професор, професор кафедри хімії та технологій Волинський національний університет імені Лесі Українки, просп. Волі, 13, м. Луцьк, Волинська обл., Україна, 43025***ORCID:** 0000-0001-7206-4351**Андрій СЕЛЕЗЕНЬ***аспірант, Волинський національний університет імені Лесі Українки, просп. Волі, 13, м. Луцьк, Волинська обл., Україна, 43025***ORCID:** 0000-0002-1174-7439**Олександр СМІТЮХ***кандидат хімічних наук, старший лаборант кафедри хімії та технологій, Волинський національний університет імені Лесі Українки, просп. Волі, 13, м. Луцьк, Волинська обл., Україна, 43025***ORCID:** 0000-0003-1632-5849**Любомир ГУЛАЙ***доктор хімічних наук, професор, завідувач кафедри екології та природокористування, Волинський національний університет імені Лесі Українки, просп. Волі, 13, м. Луцьк, Волинська обл., Україна, 43025***ORCID:** 0000-0003-3495-5027**Людмила ПІСКАЧ***кандидат хімічних наук, професор, професор кафедри хімії та технологій, Волинський національний університет імені Лесі Українки, просп. Волі, 13, м. Луцьк, Волинська обл., Україна, 43025***ORCID:** 0000-0003-3117-4006**Scopus AuthorID:** 6603765788.

**Бібліографічний опис статті:** Олексєюк, І., Селезень, А., Смітюх, О., Гулай, Л., Піскач, Л. (2021). Тетрарні халькогеніди систем  $Tl_2X-B^{II}X-D^{IV}X_2$  ( $B^{II} - Cd, Hg, D^{IV} - Si, Ge; X - Se, Te$ ). *Проблеми хімії та сталого розвитку*, 2, 26–37, doi: <https://doi.org/10.32782/pcsd-2021-2-5>

**ТЕТРАРНІ ХАЛЬКОГЕНІДИ СИСТЕМ  $Tl_2X-B^{II}X-D^{IV}X_2$  ( $B^{II} - Cd, Hg, D^{IV} - Si, Ge; X - Se, Te$ )**

За результатами рентенофазового аналізу побудовано ізотермічні перерізи систем  $Tl_2Se-CdSe-Ge(Sn)Se_2$  при 570 К.

У системі  $Tl_2Se-CdSe-GeSe_2$  за температури відпалу у стані термодинамічної рівноваги встановлено утворення двох тетрарних сполук.  $Tl_2CdGeSe_4$  утворюється на перерізі  $Tl_2GeSe_3-CdSe$  при співвідношенні вихідних компонентів 1:1:1, а  $Tl_2CdGe_3Se_8$  – на перерізі  $Tl_2CdGeSe_4-GeSe_2$  при співвідношенні компонентів 1:1:3. Ця квазіпотрійна система має дев'ять однофазних, сімнадцять двофазних і дев'ять трифазних полів. Розчинність на основі  $CdSe$  по перерізах  $Tl_2GeSe_3-CdSe$  та  $Tl_2GeSe_3-CdSe$  знаходиться в межах 3 мол. %.

В системі  $Tl_2Se-CdSe-SnSe_2$  при 570 К підтверджено існування сполуки  $Tl_2CdSnSe_4$  та зафіксовано наявність шести однофазних, десяти двофазних і п'яти трифазних полів.

Розшифровано кристалічну структуру чотирьох тетрарних сполук:  $Tl_2CdGe_3Se_8$  та трьох ізоструктурних халькогенідів:  $Tl_2CdGeSe_4$ ,  $Tl_2CdSiTe_4$ ,  $Tl_2HgSiTe_4$ .  $Tl_2CdGe_3Se_8$  кристалізується в тригональній ПГ  $P2_12_12_1$  з параметрами:  $a = 0.7.6023(9)$ ,  $b = 1.2071(2)$ ,  $c = 1.7474(2)$  нм.  $Tl_2B^{II}D^{IV}X_4$  кристалізуються в тетрагональній структурі з ПГ  $I-42m$ . Параметри комірок сполук:  $a = 0.80145(9)$ ,  $c = 0.67234(9)$  нм ( $Tl_2CdGeSe_4$ );  $a = 0.8049(6)$ ,  $c = 0.68573(8)$  нм ( $Tl_2CdSnSe_4$ );  $a = 0.84121(6)$ ,  $c = 0.70289(9)$  нм ( $Tl_2CdSiTe_4$ );  $a = 0.83929(4)$ ,  $c = 0.70396(5)$  нм ( $Tl_2HgSiTe_4$ ). Розглянуто залежність об'єму просторової ґратки та розрахованої густини від молярної маси у одинадцяти відомих раніше та трьох нововиявлених ізоструктурних (ПГ  $I-42m$ ) сполуках  $Tl_2B^{II}D^{IV}X_4$ . Розглянуто залежність об'єму просторової ґратки та розрахованої густини від молярної маси у одинадцяти відомих раніше та трьох нововиявлених ізоструктурних (ПГ  $I-42m$ ) сполуках  $Tl_2B^{II}D^{IV}X_4$ .

**Ключові слова:** талієвімісні тетрарні халькогеніди, фазові рівноваги, кристалічна структура, рентгенофазовий аналіз.

**Ivan OLEKSEYUK**

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

**ORCID:** 0000-0001-7206-4351

**Andrii SELEZEN**

Postgraduate, Lesya Ukrainka Volyn National University, 13 Voli ave., Lutsk, Volyn region, Ukraine, 43025

**ORCID:** 0000-0002-1174-7439

**Oleksandr SMITIUKH**

PhD in Chemistry, Senior Assistant at the Department of Chemistry and Technology, Lesya Ukrainka Volyn National University, 13 Voli ave., Lutsk, Volyn region, Ukraine, 43025

**ORCID:** 0000-0003-1632-5849

**Liubomyr HULAI**

Doctor of Chemistry, Professor, Head of the Department of Ecology and Nature Management, Lesya Ukrainka Volyn National University, 13 Voli ave., Lutsk, Volyn region, Ukraine, 43025

**ORCID:** 0000-0003-3495-5027

**Lyudmyla PISKACH**

PhD in Chemistry, Professor, Professor at the Department of Chemistry and Technology, Lesya Ukrainka Volyn National University, 13 Voli ave., Lutsk, Volyn region, Ukraine, 43025

**ORCID:** 0000-0003-3117-4006

**To cite this article:** Olekseyuk, I., Selezen, A., Smitiukh, O., Hulai, L. & Piskach, L. (2021). Tetrarni khalkohenidy system  $Tl_2X-B^{II}X-D^{IV}X_2$  ( $B^{II} - Cd, Hg, D^{IV} - Si, Ge; X - Se, Te$ ). [Four-elements chalcogenides of the systems  $Tl_2X-B^{II}X-D^{IV}X_2$  ( $B^{II} - Cd, Hg, D^{IV} - Si, Ge; X - Se, Te$ ). *Problems of Chemistry and Sustainable Development*, 2, 26–37, doi: <https://doi.org/10.32782/pcsd-2021-2-5>

**FOUR-ELEMENTS CHALCOGENIDES OF THE SYSTEMS**

**$Tl_2X-B^{II}X-D^{IV}X_2$  ( $B^{II} - Cd, Hg, D^{IV} - Si, Ge; X - Se, Te$ )**

*Isothermal sections of the  $Tl_2Se-CdSe-Ge(Sn)Se_2$  systems at 570 K were investigated by XRD results. The formation of the two quaternary compounds was found in the  $Tl_2Se - CdSe - GeSe_2$  system at the annealing temperature in the state of thermodynamic equilibrium.  $Tl_2CdGeSe_4$  forms at the  $Tl_2GeSe_3 - CdSe$  section at 1:1:1 ratio of the initial components, and the  $Tl_2CdGe_3Se_8$  compound forms at the  $Tl_2CdGeSe_4 - GeSe_2$  section at the ratio of 1:1:3. This quasi-ternary system contains nine single-phase, seventeen two-phase, and nine three-phase fields. The solid solubility range of CdSe is within 3 mol.% at the  $Tl_4GeSe_7 - CdSe$  and  $Tl_2GeSe_3 - CdSe$  sections.*

*The existence of the  $Tl_2CdSnSe_4$  compound was confirmed in the  $Tl_2Se - CdSe - SnSe_2$  system at 570 K, and the formation of six single-phase, ten two-phase and five three-phase fields was found.*

*The crystal structure of four quaternary compounds,  $Tl_2CdGe_3Se_8$  and three isostructural chalcogenides  $Tl_2CdGeSe_4$ ,  $Tl_2CdSiTe_4$ ,  $Tl_2HgSiTe_4$  was determined.  $Tl_2CdGe_3Se_8$  crystallizes in the orthorhombic symmetry, SG  $P2_12_12_1$ , lattice parameters  $a=0.76023(9)$ ,  $b=1.2071(2)$ ,  $c=1.7474(2)$  nm.  $Tl_2B^{II}D^{IV}X_4$  crystallizes in the tetragonal structure, SG I-42m. The cell parameters of the compounds are:  $a=0.80145(9)$ ,  $c=0.67234(9)$  nm ( $Tl_2CdGeSe_4$ );  $a=0.8049(6)$ ,  $c=0.68573(8)$  nm ( $Tl_2CdSnSe_4$ );  $a=0.84121(6)$ ,  $c=0.70289(9)$  nm ( $Tl_2CdSiTe_4$ );  $a=0.83929(4)$ ,  $c=0.70396(5)$  nm ( $Tl_2HgSiTe_4$ ). The dependence of the unit cell volume and the calculated density on the molar mass in eleven previously known and three newly discovered isostructural (SG I-42m)  $Tl_2B^{II}D^{IV}X_4$  compounds was considered.*

**Key words:** thallium-containing quaternary chalcogenides, phase equilibria, crystal structure, X-ray phase analysis.

Дослідження халькогенідних систем  $A^I-B^{II}-D^{IV}-X$  ( $B^{II} - Mn, Fe, Co, Ni, Cd, Hg, Pb; D^{IV} - Si, Ge, Sn; X - S, Se, Te$ ) за участю  $A^I$  – лужних металів, Cu, Ag значно розширює область пошуку нових напівпровідникових матеріалів.

У таких системах на квазіпотрійних перерізах  $A^I_2X-B^{II}X-D^{IV}X_2$  утворюються тетрарні фази типу  $A^I_2B^{II}D^{IV}X_4$  [1-10], окремі представники яких, уже зарекомендували себе в нелінійній оптиці та інших напрямках напівпровідникових

технологій. Зокрема, такі тетрарні сполуки як  $\text{Li}_2\text{ZnGeS}_4$ ,  $\text{Li}_2\text{CdGeSe}_4$ ,  $\text{Li}_2\text{CdSnSe}_4$ ,  $\text{Cu}_2\text{CdSiS}_4$ ,  $\text{Cu}_2\text{CdGeSe}_4$ ,  $\text{Cu}_2\text{CdSnSe}_4$ ,  $\text{Cu}_2\text{ZnSiS}_4$ ,  $\text{Ag}_2\text{ZnSnS}_4$ , що належать до алмазоподібних напівпровідників із нормальною валентністю, проявляють високу ефективність генерації другої гармоніки, мають високу теплову стабільність та інші оптичні та термоелектричні властивості, через що є перспективними в застосуванні як елементи сонячних батареях та інших електронних пристроїв [11-19].

Іони  $\text{Tl}^{+1}$  подібні до іонів лужних металів. Слід чекати, що атоми лужних металів у алмазоподібних фазах можна замінити атомами Талію і отримати ізоструктурні сполуки. Перші дослідження тетрарних сполук систем  $\text{Tl}-\text{B}^{\text{II}}-\text{D}^{\text{IV}}-\text{X}$  розпочаті у 80-х роках ХХ ст., через що кількість робіт є обмеженою. Зокрема, при сплавленні стехіометричних кількостей талій(I), плюмбум(II) та германій(IV) сульфідів отримано тетрарну сполуку  $\text{Tl}_2\text{PbGeS}_4$ , яка кристалізується в нецентросиметричній моноклінній структурі (ПГ  $P2_1/a$ ) [20]. У роботі [21] наведені результати вивчення кристалічної структури ряду тетрарних телуридів ( $\text{Tl}_2\text{MnGeTe}_4$ ,  $\text{Tl}_2\text{MnSnTe}_4$ ,  $\text{Tl}_2\text{CdGeTe}_4$ ,  $\text{Tl}_2\text{CdSnTe}_4$ ,  $\text{Tl}_2\text{HgGeTe}_4$ ,  $\text{Tl}_2\text{HgSnTe}_4$ ). Ці сполуки ізоструктурні та кристалізуються в тетрагональній ПГ  $I-42m$ . Під час дослідження сульфуро- та селеновмісних квазіпотрійних систем  $\text{Tl}_2\text{X}-\text{HgX}-\text{D}^{\text{IV}}\text{X}_2$  були виявлені сполуки типу  $\text{Tl}_2\text{HgD}^{\text{IV}}\text{X}_4$  [22-24]. Структуру чотирьох із них ( $\text{Tl}_2\text{HgSiSe}_4$  [22],  $\text{Tl}_2\text{HgGeSe}_4$  [23],  $\text{Tl}_2\text{HgSnS}_4$  [24],  $\text{Tl}_2\text{HgSnSe}_4$  [22]) розшифровано в ізотропному наближенні в межах моделі структури сполуки  $\text{Tl}_2\text{HgGeTe}_4$  [22]. Індексуння дифрактограм показало належність їх кристалічної структури до ПГ  $I-42m$ . Такою ж структурою володіє отримана нами на перерізі  $\text{Tl}_2\text{SnSe}_3-\text{CdSe}$  сполука  $\text{Tl}_2\text{CdSnSe}_4$  [25]. Серед аналогічних талієвмісних тетрарних сполук, знайдених у системах  $\text{Tl}_2\text{X}-\text{PbX}-\text{D}^{\text{IV}}\text{X}_2$ , визначено кристалічну структуру для  $\text{Tl}_2\text{PbSiS}_4$  (моноклінна, ПГ  $P2_1/a$ ) [26], яка є ізоструктурною до  $\text{Tl}_2\text{PbGeS}_4$ . Для ряду сполук  $\text{Tl}_2\text{B}^{\text{II}}\text{D}^{\text{IV}}\text{Te}_4$  ( $\text{B}^{\text{II}} - \text{Mn, Cd, Hg}$ ;  $\text{D}^{\text{IV}} - \text{Si, Ge, Sn}$ ) в роботі [21] досліджувалися термоелектричні властивості. Тетрарні талієвмісні сполуки, що характеризуються нецентросиметричною природою кристалічної структури, схильні до генерації другої гармоніки, двофотонної адсорбції, п'єзоелектричних ефектів

та інших нелінійно-оптичних властивостей [27-31].

В роботі представляються результати дослідження фізико-хімічної взаємодії в системах  $\text{Tl}_2\text{Se}-\text{CdSe}-\text{Ge}(\text{Sn})\text{Se}_2$  та розшифрування кристалічної структури чотирьох нових тетрарних сполук.

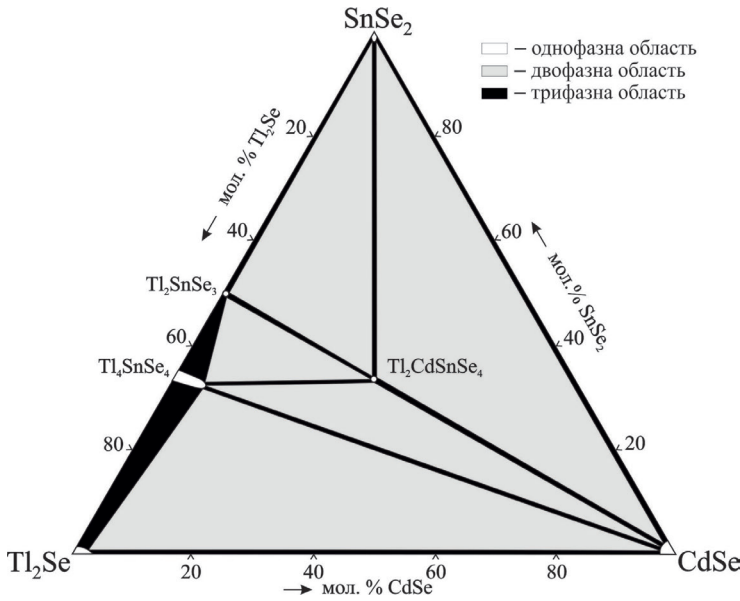
Вихідні бінарні сполуки  $\text{Tl}_2\text{Se}$ ,  $\text{CdSe}$ ,  $\text{GeSe}_2$ ,  $\text{SnSe}_2$  у досліджуваних квазіпотрійних системах плавляться конгруентно ( $\text{Tl}_2\text{Se}$  при 660 К,  $\text{CdSe}$  при 1509 К,  $\text{GeSe}_2$  при 1015 К та  $\text{SnSe}_2$  при 948 К) і є дальтонідами [32, 33]. У трьох обмежуючих системах  $\text{Tl}_2\text{Se}-\text{GeSe}_2$ ,  $\text{Tl}_2\text{Se}-\text{SnSe}_2$  та  $\text{CdSe}-\text{GeSe}_2$  утворюються тетрарні сполуки  $\text{Tl}_4\text{GeSe}_4$ ,  $\text{Tl}_2\text{GeSe}_3$ ,  $\text{Tl}_2\text{Ge}_2\text{Se}_5$ ,  $\text{Tl}_4\text{SnSe}_4$ ,  $\text{Tl}_2\text{SnSe}_3$ ,  $\text{Cd}_4\text{GeSe}_6$  [34-38]. Ці сполуки характеризуються змішаним іонно-ковалентним зв'язком з різним ступенем іонності. Їх кристалографічні характеристики опубліковано в [32, 33, 39-47] та наведено в табл. 1.

Синтез зразків здійснювали однотемпературним методом в муфельній печі МП-60 сплавленням простих речовин: талію, кадмію, германію, олова, селену (телуру) (вміст основного компонента 99,999 мас. %) та попередньо синтезованого  $\text{HgTe}$  ( $\text{Hg}$  99,999 мас. %) у вакуумованих до тиску  $1 \times 10^{-2}$  мм.рт.ст. кварцових ампулах. Режим синтезу зразків наступний: нагрів до 950 К зі швидкістю 20 К/год, 5 год витримки; нагрів до 1200 К (сіліцієвмісних зразків – до 1450 К) зі швидкістю 10 К/год, 5 год витримки. Охолодження до 570 К зі швидкістю 10 К/год і гомогенізуючий відпал за цієї температури 350 год. Після цього зразки загартовували у 20 %-ий водний розчин  $\text{NaCl}$ . Всього в системі  $\text{Tl}_2\text{Se}-\text{CdSe}-\text{GeSe}_2$  синтезовано 62 зразки, у системі  $\text{Tl}_2\text{Se}-\text{CdSe}-\text{SnSe}_2$  – 57 зразків.

Порошкові рентгенограми для встановлення фазового складу синтезованих зразків отримували на дифрактометрі DRON 4-13 при  $\alpha$ -випромінюванні в діапазоні  $10^\circ \leq 2\theta \leq 80^\circ$ . Кристалічну структуру нових тетрарних халькогенідів розраховували методом Рітвельда з використанням програмного пакету WinCSD [48]. Візуалізація елементів кристалічної структури проведена за допомогою програмного забезпечення Diamond.

За результатами рентгенофазового аналізу побудовано ізотермічні перерізи двох систем  $\text{Tl}_2\text{Se}-\text{CdSe}-\text{Ge}(\text{Sn})\text{Se}_2$  за 570 К. Підтверджено утворення бінарних  $\text{Tl}_2\text{Se}$ ,  $\text{CdSe}$ ,  $\text{GeSe}_2$ ,





**Рис. 2.** Ізотермічний переріз квазіпотрійної системи  $Tl_2Se-CdSe-SnSe_2$  при 570 К

Їх структуру розшифровано в ізотропному наближенні в межах моделі структури сполуки  $Tl_2HgGeTe_4$  [20] та представлено у табл. 2 (дані для  $Tl_2CdSnSe_4$  взяті з статті [24]). За розташуванням атомів халькогену в межах другого координаційного оточення (ДКО), структура досліджуваних сполук подібна до структури сполуки  $TlSe$  [48] – анізотропного напівпровідника з ланцюговою структурою складу  $Tl^+[Tl^{3+}Se_2]$ , або до сполуки  $TlInSe_2$  [49], що виступає надструктурою до неї, у яких атоми одно- та тривалентного Талію

(чи Індію в  $TlInSe_2$ ) займають аналогічні положення у вузлах катіонної підґратки і мають таку ж аніонну підґратку. Обидві сполуки кристалізуються в тетрагональній ґратці з ПГ  $I4/mcm$ .

На рис. 3 наведені експериментальні, теоретичні та різниці між ними рентгено-дифракційні спектри вищезазначених тетрарних сполук.

Параметри елементарних комірок сполук  $Tl_2B^{III}D^{IV}X_4$ , які кристалізуються в тетрагональній сингонії ПГ  $I-42m$ , в основному узгоджуються з загальновідомими закономірностями і перебувають в залежності від природи атомів. В більшості випадків при збільшенні порядкових номерів і відповідно маси атомів, що входять у склад сполуки, збільшуються густина і розміри атома. В табл. 3 представлено зміну об'єму елементарної комірки та густини відносно суми порядкових номерів елементів у сполуках  $Tl_2B^{III}D^{IV}X_4$ .

Для порівняння були використані параметри ґратки нових сполук та аналогічних талійвмісних тетрарних сполук з подібною будовою. Природа d-металів незначно впливає на розмірні параметри: заміна  $Mn \rightarrow Cd$  у сполуках сприяє незначному збільшенню, а  $Cd \rightarrow Hg$  – незначному зменшенню кристалографічних параметрів комірки.

Таблиця 2

**Результати розшифрування кристалічної структури сполук  $Tl_2B^{III}D^{IV}X_4$**

Емпірична формула	$Tl_2CdGeSe_4$ [24]	$Tl_2CdSnSe_4$	$Tl_2CdSiTe_4$	$Tl_2HgSiTe_4$
Просторова група	$I-42m$			
Формульна маса	909.57	955.67	1059.626	1147.84
Параметри комірки:				
<i>a</i> (нм)	0.80145(9)	0.80490(6)	0.84121(6)	0.83929(4)
<i>c</i> (нм)	0.67234(9)	0.68573(8)	0.70289(9)	0.70396(5)
<i>V</i> (нм <sup>3</sup> )	0.4319(2)	0.4443(1)	0.4974(2)	0.49587(9)
F(000)	756.0	792.0	864.0	928.0
Кількість атомних позицій	16.0	16.0	16.0	16.0
Розрахункова густина, г/см <sup>3</sup>	6.995(3)	7.144(2)	7.075(2)	7.687(2)
Коефіцієнт абсорбції, 1/см	1167.94	1321.39	1756.94	1878.61
Випромінювання; довжина хвилі, нм	$CuK_\alpha$ 0,154056			
Дифрактометр	Порошковий			
Спосіб обрахунку	Повнопрофільний			
$2\theta$ і $\sin\theta/\lambda_{(макс)}$	100.0 0.497			
Кількість атомних позицій	4	4	4	4
$R_1$	0.1058	0.0815	0.0896	0.0619
$R_p$	0.2653	0.2641	0.2074	0.1586
Кількість вільних параметрів	14	14	14	14

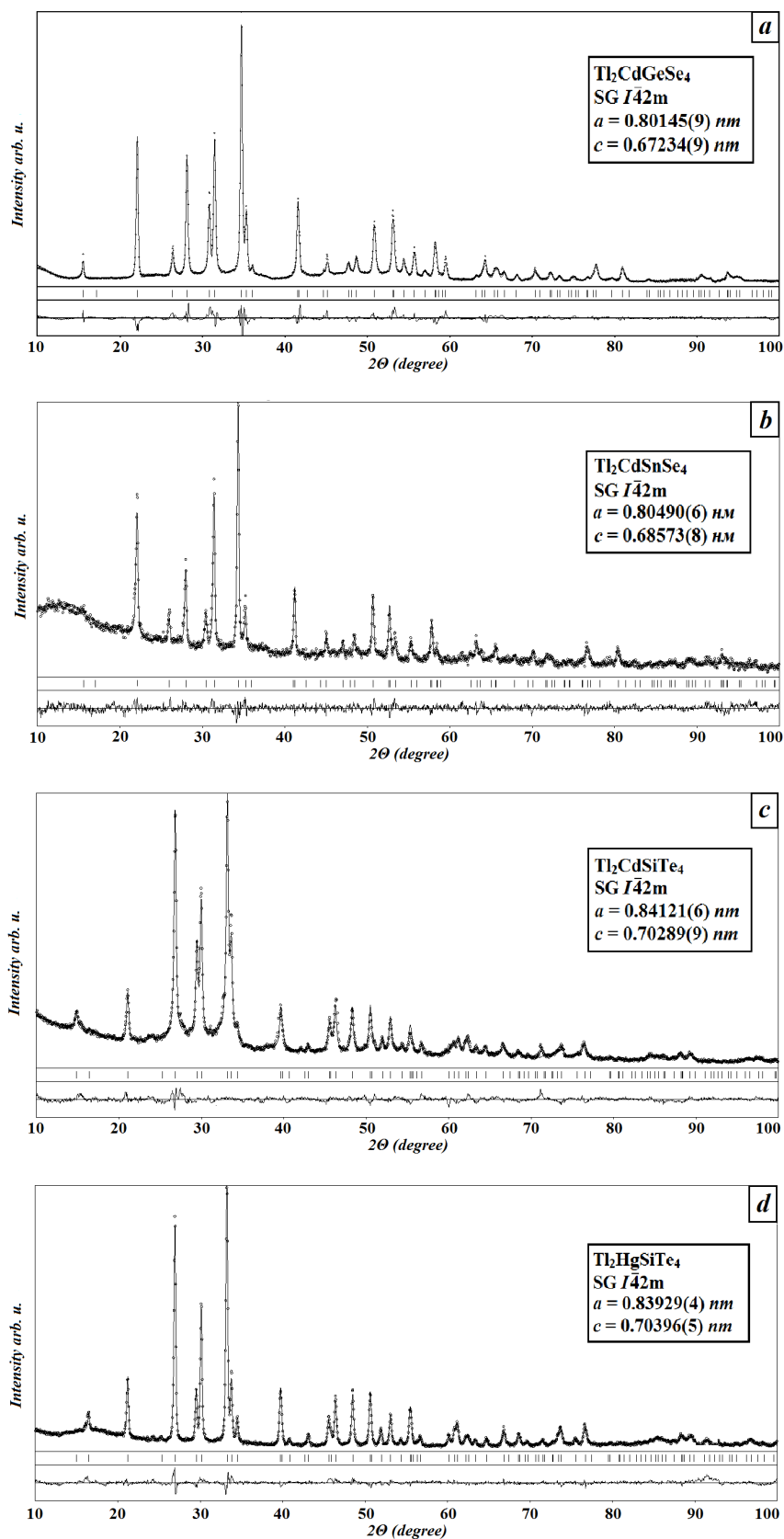


Рис. 3. Експериментальні (кола) та теоретичні (лінії) дифракційні профілі та їх різницєва для сполук: *a* –  $\text{Tl}_2\text{CdGeSe}_4$ , *b* –  $\text{Tl}_2\text{CdSnSe}_4$ , *c* –  $\text{Tl}_2\text{CdSiTe}_4$ , *d* –  $\text{Tl}_2\text{HgSiTe}_4$

Таблиця 3

**Залежність об'єму просторової ґратки та розрахованої густини від молярних мас в ізоструктурних сполуках  $Tl_2B^{IV}X_4$**

Сполука	ПГ	M, г/моль	V, нм <sup>3</sup>	Розрахункова густина, г/см <sup>3</sup>	Л-ра
Tl <sub>2</sub> HgSnS <sub>4</sub>	I-42m	856.1	0.4138	6.871	[20]
Tl <sub>2</sub> HgSnS <sub>4</sub>		909.8	0.4319	6.995	[*]
Tl <sub>2</sub> HgSiSe <sub>4</sub>		953.5	0.4284	7.390	[21]
Tl <sub>2</sub> CdSnSe <sub>4</sub>		955.9	0.4439	7.144	[24]
Tl <sub>2</sub> HgGeSe <sub>4</sub>		998.0	0.4322	7.716	[22]
Tl <sub>2</sub> MnGeTe <sub>4</sub>		1046.7	0.4912	7.080	[20]
Tl <sub>2</sub> HgSnSe <sub>4</sub>		1044.1	0.4452	7.787	[21]
Tl <sub>2</sub> CdSiTe <sub>4</sub>		1059.6	0.4974	7.075	[*]
Tl <sub>2</sub> MnSnTe <sub>4</sub>		1092.8	0.5076	7.150	[20]
Tl <sub>2</sub> CdGeTe <sub>4</sub>		1104.2	0.4973	7.370	[20]
Tl <sub>2</sub> HgSiTe <sub>4</sub>		1147.8	0.4959	7.687	[*]
Tl <sub>2</sub> CdSnTe <sub>4</sub>		1150.3	0.5123	7.460	[20]
Tl <sub>2</sub> HgGeTe <sub>4</sub>		1192.4	0.4937	8.020	[20]
Tl <sub>2</sub> HgSnTe <sub>4</sub>		1238.5	0.5047	8.150	[20]

\* – дана робота

Таблиця 4

**Результати розшифрування кристалічної структури сполуки Tl<sub>2</sub>CdGe<sub>3</sub>Se<sub>8</sub>**

Сполука	Tl <sub>2</sub> CdGe <sub>3</sub> Se <sub>8</sub>
Просторова група	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub>
Параметри комірки:	
<i>a</i> (нм)	0,76023(9)
<i>b</i> (нм)	1,2071(2)
<i>c</i> (нм)	1,7474(2)
<i>V</i> (нм <sup>3</sup> )	1,6036(6)
F(000)	2312.0
Кількість атомних позицій	56.0
Розрахункова густина, г/см <sup>3</sup>	5.676(2)
Коефіцієнт абсорбції, 1/см	794.03
Випромінювання; довжина хвилі, нм	CuK 1.54185
Дифрактометр	Порошковий
Спосіб обрахунку	Повнопрофільний
Кількість атомних позицій	14
Кількість вільних параметрів	58
2θ і sinθ/λ <sub>(макс)</sub>	100.05 0.497
h(мін), k(мін), l(мін)	0 0 0
h(макс), k(макс), l(макс)	7 11 17
<i>R</i> <sub>i</sub> і <i>R</i> <sub>w</sub>	0.1204 0.2783
Скалярний фактор	1.98(6)
Вісь і параметр текстури	[ 0 1 0 ] 0.134(5)

Зменшення, очевидно, можна пояснити ефектом f-стиснення в атомі Hg. При заміні Ge→Sn у нових, та аналогічних до них за структурою

талієвмісних тетрарних сполуках, взятих для порівняння (Tl<sub>2</sub>Cd(Hg)GeSe<sub>4</sub>(Te<sub>4</sub>) → Tl<sub>2</sub>Cd(Hg)SnSe<sub>4</sub>(Te<sub>4</sub>) та Tl<sub>2</sub>MnGeTe<sub>4</sub> → Tl<sub>2</sub>MnSnTe<sub>4</sub>) спостерігається закономірне зростання об'єму просторової ґратки. Однак заміна Si→Ge у сполуках Tl<sub>2</sub>Cd(Hg)Si(Te<sub>4</sub>)→Tl<sub>2</sub>Cd(Hg)Ge(Te<sub>4</sub>) призводить до зменшення комірки через ефект d-стиснення в атомі Ge. У всіх випадках при зміні S→Se→Te суттєво збільшуються розміри комірки. Розрахована густина суттєво зростає з молярною масою у всіх випадках заміщення дво-, чотири-, або шестивалентного елемента.

Тетрарна сполука Tl<sub>2</sub>CdGe<sub>3</sub>Se<sub>8</sub>, що утворюється на перерізі Tl<sub>2</sub>CdGeSe<sub>4</sub>-GeSe<sub>2</sub> квазіпотрійної системи Tl<sub>2</sub>Se-CdSe-GeSe<sub>2</sub>, кристалізується в нецентросиметричній ПГ *P*2<sub>1</sub>2<sub>1</sub>2<sub>1</sub> (СТ Cs<sub>2</sub>HgGe<sub>3</sub>Se<sub>8</sub>). На рис. 4 наведені її експериментальні, теоретичні та різницеві між ними рентгенодифракційні спектри.

Координати та кристалографічні параметри у структурі Tl<sub>2</sub>CdGe<sub>3</sub>Se<sub>8</sub> представлені в табл. 4.

Отже, за результатами рентгенофазовим аналізом побудовано ізотермічні перерізи систем Tl<sub>2</sub>Se-CdSe-Ge(Sn)Se<sub>2</sub> при 570 К. Підтверджено існування сполуки Tl<sub>2</sub>CdSnSe<sub>4</sub>. Встановлено утворення та розшифровано кристалічну структуру чотирьох тетрарних сполук: Tl<sub>2</sub>CdGe<sub>3</sub>Se<sub>8</sub> та трьох ізоструктурних халькогенідів: Tl<sub>2</sub>CdGeSe<sub>4</sub>, Tl<sub>2</sub>CdSiTe<sub>4</sub>, Tl<sub>2</sub>HgSiTe<sub>4</sub>. Tl<sub>2</sub>CdGe<sub>3</sub>Se<sub>8</sub> кристалізується в тригональній ПГ *P*2<sub>1</sub>2<sub>1</sub>2<sub>1</sub> з параметрами: *a*=0, 7.6023(9),

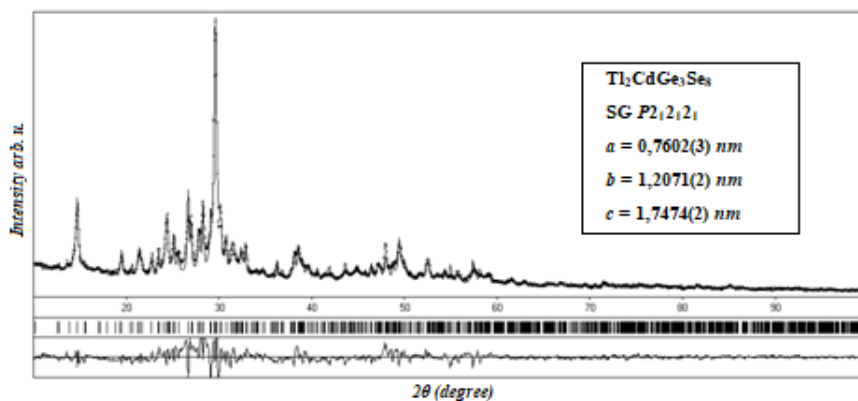


Рис 4. Експериментальні (кола) та теоретичні (лінії) дифракційні профілі та їх різницєва для сполуки  $\text{Tl}_2\text{CdGe}_3\text{Se}_8$

$b=1,2071(2)$ ,  $c=1,7474(2)$  нм.  $\text{Tl}_2\text{B}^{\text{IV}}\text{D}^{\text{IV}}\text{X}_4$  кристалізуються в тетрагональній структурі з ПГ  $I-42m$ . Параметри комірок сполук:  $a = 0.80145(9)$ ,  $c = 0.67234(9)$  нм ( $\text{Tl}_2\text{CdGeSe}_4$ );  $a = 0.8049(6)$ ,  $c = 0.68573(8)$  нм ( $\text{Tl}_2\text{CdSnSe}_4$ );  $a = 0.84121(6)$ ,  $c = 0.70289(9)$  нм ( $\text{Tl}_2\text{CdSiTe}_4$ );  $a = 0.83929(4)$ ,  $c = 0.70396(5)$  нм ( $\text{Tl}_2\text{HgSiTe}_4$ ). Розглянуто

залежність об'єму просторової ґратки та розрахованої густини від молярної маси у одинадцяти відомих раніше та трьох нововиявлених ізоструктурних (ПГ  $I-42m$ ) сполуках  $\text{Tl}_2\text{B}^{\text{IV}}\text{D}^{\text{IV}}\text{X}_4$ . Отримані сполуки, кристалізуючись в нецентросиметричній структурі представляють інтерес для подальших досліджень.

#### ЛІТЕРАТУРА:

1. Piskach L.V., Parasyuk O.V., Olekseyuk I.D. The phase equilibria in the quasi-ternary  $\text{Cu}_2\text{S}-\text{CdS}-\text{SnS}_2$  system. *J. Alloys Compds.* 1998. 279(2). P. 142-152.
2. Kanno R., Hata T., Kawamoto Y., Irie M. Synthesis of a new lithium ionic conductor, thio-LISICON–lithium germanium sulfide system. *Solid State Ionics*, 2000. 130(1-2). P. 97-104.
3. Parasyuk O.V., Gulay L.D., Piskach L.V., Olekseyuk I.D. The  $\text{Ag}_2\text{Se}-\text{CdSe}-\text{SnSe}_2$  system at 670 K and the crystal structure of the  $\text{Ag}_2\text{CdSnSe}_4$  compound. *J. Alloys Compds.* 2002. 335(1-2). P. 176-180.
4. Parasyuk O.V., Gulay L.D., Piskach L.V., Kumanska Yu.O. The  $\text{Ag}_2\text{Se}-\text{HgSe}-\text{SnSe}_2$  system and the crystal structure of the  $\text{Ag}_2\text{HgSnSe}_4$  compound. *J. Alloys Compds.* 2002. 339(1-2). P. 140-143.
5. Parasyuk O.V., Gulay L.D., Romanyuk Y.E., Olekseyuk I.D., Piskach L.V. The  $\text{Ag}_2\text{Se}-\text{HgSe}-\text{GeSe}_2$  system and crystal structures of the compounds. *J. Alloys Compds.* 2003. 351(1-2). P. 135-144.
6. Parasyuk O.V., Chykhrij S.I., Bozhko V.V. Piskach L.V., Bogdanyuk M.S., Olekseyuk I.D., Bulatetska L.V., Pekhnyo V.I. Phase diagram of the  $\text{Ag}_2\text{S}-\text{HgS}-\text{SnS}_2$  system and single crystal preparation, crystal structure and properties of  $\text{Ag}_2\text{HgSnS}_4$ . *J. Alloys Compds.* 2005. 399(1-2). P. 32-37.
7. Olekseyuk I.D., Piskach L.V., Zhabankov O.Y., Parasyuk O.V., Kogut Yu.M. Phase diagrams of the quasi-binary systems  $\text{Cu}_2\text{S}-\text{SiS}_2$  and  $\text{Cu}_2\text{SiS}_3-\text{PbS}$  and the crystal structure of the new quaternary compound  $\text{Cu}_2\text{PbSiS}_4$ . *J. Alloys Compds.* 2005. 399(1-2). P. 149-154.
8. Parasyuk O.V., Fedorchuk A.O., Kogut Y.M. et al., The  $\text{Ag}_2\text{S}-\text{ZnS}-\text{GeS}_2$  system: Phase diagram, glass-formation region and crystal structure of  $\text{Ag}_2\text{ZnGeS}_4$ . *J. Alloys Compds.* 2010. 500(1). P. 26-29.
9. Kogut Y., Fedorchuk A., Zhabankov O., Romanyuk Ya., Kityk I., Piskach L., Parasyuk O. Isothermal section of the  $\text{Ag}_2\text{S}-\text{PbS}-\text{GeS}_2$  system at 300 K and the crystal structure of  $\text{Ag}_2\text{PbGeS}_4$ . *J. Alloys Compds.* 2011. 509(11). P. 4264-4267.
10. Schurer B. N., Downs R. T., Domanik Kenneth J., Andrade M., Origlieri M. J. Pirquitasite,  $\text{Ag}_2\text{ZnSnS}_4$ . *Acta Cryst.* 2013. 69(2). P. i8-i9.
11. Zhang J.-H., Clark D. J., Weiland A., Stoyko S. S., Soo Kim Y., Jang J. I., Aitken J. A.  $\text{Li}_2\text{CdGeSe}_4$  and  $\text{Li}_2\text{CdSnSe}_4$ : biaxial nonlinear optical materials with strong infrared second-order responses and laser-induced damage thresholds influenced by photoluminescence. *Inorg. Chem. Front.* 2017. 4. P. 1472-1484.
12. He J., Guo Y., Huang W., Zhang X., Yao J., Zhai T., Huang F. Synthesis, Crystal Structure, and Optical Properties of Noncentrosymmetric  $\text{Na}_2\text{ZnSnS}_4$ . *Inorg. Chem.* 2018, 57(16), P. 9918-9924.
13. Brik M.G., Parasyuk O.V., Myronchuk G.L., Kityk I.V. Specific features of band structure and optical anisotropy of  $\text{Cu}_2\text{CdGeSe}_4$  quaternary compounds. *Mat. Chem. Phys.* 2014. 147. P. 155-161.



14. Rincón C., Quintero M.E., Moreno P.Ch., Quintero E., Henaó J.A., Macías M.A. Raman spectrum of  $\text{Cu}_2\text{CdSnSe}_4$  stannite structure semiconductor compound. *Superlattices and Microstruct.* 2015. 88. P. 99-103.
15. Kogut Y., Khyzhun O.Y., Parasyuk O.V., Reshak A.H., Lakshminarayana G., Kityk I.V., Piasecki M. Electronic spectral parameters and IR nonlinear optical features of novel  $\text{Ag}_{0.5}\text{Pb}_{1.75}\text{GeS}_4$  crystal. *J. Crystal Growth.* 2012. 354(1). P. 142-146.
16. Reshak A.H., Kogut Y.M., Fedorchuk A.O., Zamuruyeva O.V., Myronchuk G.L., Parasyuk O.V., Kamarudin H., Auluck S., Plucinski K.J., Bila J. Electronic and optical features of the mixed crystals  $\text{Ag}_{0.5}\text{Pb}_{1.75}\text{Ge}(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_4$ . *J. Mat. Chem. C.* 2013. 1(31). P. 4667-4675.
17. Litvinchuk A.P., Dzhagan V.M., Yukhymchuk V.O., Valakh M.Ya., Babichuk I.S., Parasyuk O.V., Piskach L.V., Gordan O.D., Zahn D.R. T. Electronic structure, optical properties, and lattice dynamics of orthorhombic  $\text{Cu}_2\text{CdGeS}_4$  and  $\text{Cu}_2\text{CdSiS}_4$  semiconductors. *Phys. Rev B.* 2014. 90(16). P. 165-201.
18. Zhang Y., Sun X., Zhang P., Yuan X., Huang F., Zhang W. Structural properties and quasiparticle band structures of Cu-based quaternary semiconductors for photovoltaic applications. *J. Appl. Phys.* 2012. 111(6). P. 63709.
19. Huang Y., Wu K., Cheng J., Zhihua Y., Pan Sh.  $\text{Li}_2\text{ZnGeS}_4$ : a promising diamond-like infrared nonlinear optical material with high laser damage threshold and outstanding second-harmonic generation response. *Dalton Trans.* 2019. 48(14). P. 4484-4488.
20. Eulenberger G. Darstellung und Kristallstruktur des Dithallium(I) blei(II)- tetrathio germanats(IV)  $\text{Tl}_2\text{PbGeS}_4$  / Preparation and Crystal Structure of Dithallium(I) Lead(II) Tetrathio germanate(IV). *Z. Naturforsch.* 1980. 35. P. 335-339.
21. McGuire M.A., Scheidemantel Th.J., Badding J.V., Badding John V., DiSalvo F. J.  $\text{Tl}_2\text{AXTe}_4$  (A = Cd, Hg, Mn; X = Ge, Sn): Crystal Structure, Electronic Structure, and Thermoelectric Properties. *Chem. Mater.* 2005. 17. P. 6186-6191.
22. Mozolyuk M.Yu., Piskach L.V., Fedorchuk A.O., Olekseyuk I.D., Parasyuk O.V. Physico-chemical interaction in the  $\text{Tl}_2\text{Se-HgSe-D}^{\text{IV}}\text{Se}_2$  systems ( $\text{D}^{\text{IV}} = \text{Si, Sn}$ ). *Mater. Res. Bull.* 2012. 47. P. 3830-3834.
23. Mozolyuk M.Yu., Piskach L.V., Fedorchuk A.O., Olekseyuk I.D., Parasyuk O.V. The  $\text{Tl}_2\text{Se-HgSe-GeSe}_2$  system and the crystal structure of  $\text{Tl}_2\text{HgGeSe}_4$ . *Chem. Met. Alloys.* 2013. 6. P. 55-62.
24. Piskach L.V., Mozolyuk M.Yu., Fedorchuk A.O., Olekseyuk I.D., Parasyuk O.V. Phase equilibria in the  $\text{Tl}_2\text{S-HgS-SnS}_2$  system at 520 K and crystal structure of  $\text{Tl}_2\text{HgSnS}_4$ . *Chem. Met. Alloys.* 2017. 10. P. 136-141.
25. Selezén A.O., Piskach L.V., Parasyuk O.V., Olekseyuk I.D. The  $\text{Tl}_2\text{SnSe}_3\text{-CdSe}$  System and the Crystal Structure of the  $\text{Tl}_2\text{CdSnSe}_4$  compound. *J. Phase Equilib. Diffus.* 2019. 40, 6. P. 797-801.
26. Mozolyuk M.Yu., Piskach L.V., Fedorchuk A.O., Parasyuk O.V., Khyzhun O.Y. The  $\text{Tl}_2\text{S-PbS-SiS}_2$  system and the crystal and electronic structure of quaternary chalcogenide  $\text{Tl}_2\text{PbSiS}_4$ . 2017. *Mat. Chem. Phys.* 195. P. 132-142.
27. Цісар О., Піскач Л., Бабіжецький В., Левицький В., Котур Б., Марушко Л., Олексеюк І., Парасюк О. Фазові рівноваги в системі  $\text{Tl}_2\text{Se-In}_2\text{Se}_3\text{-GeSe}_2$  при 520 К. *Вісн. Львів. у-ту. Сер. хімічна.* 2018. 59(10). С. 46-52.
28. Davydyuk G.E., Piasecki M., Parasyuk O.V., Myronchuk G.L., Fedorchuk A. O., Danylchuk S.P., Piskach L.V., Mozolyuk M.Yu., AlZayed N. 2013. *Opt. Mater.* 35(12). P. 2514-2518.
29. Khyzhun O.Y., Fedorchuk A.O., Kityk I.V., Piasecki M., Mozolyuk M.Yu., Piskach L.V., Parasyuk O.V., ElNaggar A.M., Albassam A.A., Karasinski P. Electronic structure and laser induced piezoelectricity of a new quaternary compound  $\text{TlInGe}_3\text{S}_8$ . *Mat. Chem. Phys.* 2018. 204. P. 336-344.
30. Myronchuk G.L., Zamurueva O.V., Parasyuk O.V., Piskach L.V., Fedorchuk A.O., AlZayed N.S., El-Naggar A.M., Ebothe J., Lis M., Kityk I.V. Structural and optical properties of novel optoelectronic  $\text{Tl}_{1-x}\text{In}_{1-x}\text{Si}_x\text{Se}_2$  single crystals. *J. Mat. Sci.: Mat. in Electr.* 25(7). P. 3226-3232.
31. Myronchuk G.L., Davydyuk G.E., Parasyuk O.V., Khyzhun O.Y., Andrievski R.A., Fedorchuk A.O., Danylchuk S.P., Piskach L.V., Mozolyuk M.Y.  $\text{Tl}_{1-x}\text{In}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Se}_2$  ( $x = 0, 0.1, 0.2, 0.25$ ) single-crystalline alloys as promising non-linear optical materials. *J. Mat. Sci.: Mat. in Electr.* 2013. 24(9). P. 3555-3563.
32. Абрикосов Н.Х., Банкина В.Ф., Порецкая Л.В. [и др.]. Полупроводниковые халькогениды и сплавы на их основе. Москва : Наука, 1975. С. 219.
33. Абрикосов Н.Х., Шелимова Н.Х. Полупроводниковые материалы на основе соединений  $\text{A}^{\text{IV}}\text{B}^{\text{VI}}$  / Москва : Наука, 1975. С. 195.
34. Glukh A.S., Sabov M.Yu., Barchii I.E., Tsigika V.V., Sidei V.I. Formation of ternary compounds in the  $\text{Tl}_2\text{Se-GeSe}_2$  system. *Inorgan. Mater.* 2009. 45. P. 1172-1176.
35. Houenou P., Eholie R., Etude du systeme  $\text{SnSe}_2\text{-Tl}_2\text{Se}$ . *Acad. Sci. Paris.* 1976. 283. 16. P. 731-733.
36. Лазарев В.Б., Переш Е.Ю., Староста В.И., Мудрый В.В. Фазовые равновесия и свойства соединений в системах  $\text{Tl}_2\text{S}(\text{Se})\text{-SnS}_2(\text{Se}_2)$ . *Журн. неорг. химии.* 1985. 30(6). С. 1502-1506.
37. Mucha I., Wiglusz K., Sztuba Z., Gawel W. Solid-liquid equilibria in the quasi-binary thallium(I) selenide-tin(IV) selenide system. *Comp. Coupl. Phase Diag. and T.I.H. hermochem.* 2009. 33. P. 545-549.
38. Один В.В., Гринко В.В., Новоселова А.В. P-T-X фазовая диаграмма системы  $\text{CdSe-GeSe}$ . *Журнал неорганической химии.* 1986. 31(5). С. 1274-1277.

39. Стасова М.М., Вайнштейн Б.К. Электронографическое определение структуры  $Tl_2Se$ . *Кристаллография*. 1958. 3(2). С. 141-147.
40. Dittmar G., Schafer H. Die Kristallstruktur von germanium diselenid. *Acta Cryst. B*. 1976. 32. P. 2726-2728.
41. Busch G., Frohlich C., Hulliger F., Steimeier E. Structur, elektrische und thermoelektrische Eigenschaften von  $SnSe_2$ . *Helv. Phys. Acta*. 1961. 34. P. 359-368.
42. Glukh O.S., Sabov M.Yu., Barchij I.E., Pavlyuk V.V., Marciniak B. Crystal structure of the  $Tl_4GeSe_4$  ternary compound. *Chem. Met. Alloys*. 2009 (2). P. 10-14.
43. Eulenberger G. Ternäre Thalliumchalkogenide mit  $Tl_4Ge_2S_6$ -Struktur. *Monatsh. Chem*. 1982. 113. P. 859-867.
44. Eulenberger G.  $Tl_4Ge_4Se_{10}$ , ein Thallium(1)selenogermanat mit adamantanalogem Anion  $[Ge_4Se_{10}]^{4-}/Tl_4Ge_4Se_{10}$ , a Thallium(I) Selenogermanate with the Adamantane-Like Anion  $[Ge_4Se_{10}]^{4-}$ . *Z. Naturforsch.* 1981. 36. P. 521-523.
45. Akinocho G., Houenou P., Oyetola S., Eholie R., Jumas J. C., Olivier-Fourcade J., Maurin M. Étude structurale de  $Tl_4SnSe_4$ . *J. Solid State Chem*. 1991. 93(2). P. 336-340.
46. Jaulmes S., Houenou P., Structure cristalline du seleniure d'etain(IV) et de thallium(I):  $Tl_2SnSe_3$ . *Mater. Res. Bull.* 1980. 15(7). P. 911-915.
47. Henao J.A., Delgado J.M., Quintero M., X-ray powder diffraction data and structural study of  $Fe_2GeSe_4$ . *Powder Diffr.* 1998. 13(4) P. 202-209.
48. Akselrud L.G., Zavaliy P.Yu., Grin Yu. et al., J. *WinCSD*: software package for crystallographic calculations (Version 4). *J. Appl. Cryst.* 2014. 47. P. 803-805.
49. Ketelaar J.A., t'Hart W.H., Moerel M., Polder D. The Crystal Structure of  $TlSe$ , Thallous Thallic or Thallosic Selenide. *Z. Kristallog. A*. 1939. 101 P. 396-404.
50. Müller D., Eulenberger G., Hahn H. Über ternäre Thalliumchalkogenide mit Thalliumselenidstruktur. *Z. Anorg. Allg. Chem*, 1973. 398. P. 207–220.

#### REFERENCES:

1. Piskach, L.V., Parasyuk, O.V., Olekseyuk, I.D. (1998). The phase equilibria in the quasi-ternary  $Cu_2S$ – $CdS$ – $SnS_2$  system. *J. Alloys Compds*, 279(2). 142-152.
2. Kanno, R., Hata, T., Kawamoto, Y., Irie, M. (2000). Synthesis of a new lithium ionic conductor, thio-LISICON–lithium germanium sulfide system. *Solid State Ionics*, 130(1-2), 97-104.
3. Parasyuk, O.V., Gulay, L.D., Piskach, L.V., Olekseyuk, I.D. (2002). The  $Ag_2Se$ – $CdSe$ – $SnSe_2$  system at 670 K and the crystal structure of the  $Ag_2CdSnSe_4$  compound. *J. Alloys Compds*. 335(1-2), 176-180.
4. Parasyuk, O.V., Gulay, L.D., Piskach, L.V., Kumanska, Yu.O. (2002). The  $Ag_2Se$ – $HgSe$ – $SnSe_2$  system and the crystal structure of the  $Ag_2HgSnSe_4$  compound. *J. Alloys Compds*. 339(1-2), 140-143.
5. Parasyuk, O.V., Gulay, L.D., Romanyuk, Y.E., Olekseyuk, I.D, Piskach, L.V. (2003). The  $Ag_2Se$ – $HgSe$ – $GeSe_2$  system and crystal structures of the compounds. *J. Alloys Compds*. 351(1-2), 135-144.
6. Parasyuk, O.V., Chykhrij, S.I., Bozhko, V.V. Piskach, L.V., Bogdanyuk, M.S., Olekseyuk, I.D., Bulatetska, L.V., Pekhnyo, V.I. (2005). Phase diagram of the  $Ag_2S$ – $HgS$ – $SnS_2$  system and single crystal preparation, crystal structure and properties of  $Ag_2HgSnS_4$ . *J. Alloys Compds*. 399(1-2), 32-37.
7. Olekseyuk, I.D., Piskach, L.V., Zhibankov, O.Y., Parasyuk, O.V., Kogut, Yu.M. (2005). Phase diagrams of the quasi-binary systems  $Cu_2S$ – $SiS_2$  and  $Cu_2SiS_3$ – $PbS$  and the crystal structure of the new quaternary compound  $Cu_2PbSiS_4$ . *J. Alloys Compds*. 399(1-2), 149-154.
8. Parasyuk, O.V., Fedorchuk, A.O., Kogut, Y.M. et al. (2010) The  $Ag_2S$ – $ZnS$ – $GeS_2$  system: Phase diagram, glass-formation region and crystal structure of  $Ag_2ZnGeS_4$ . *J. Alloys Compds*. 500(1), 26-29.
9. Kogut, Y., Fedorchuk, A., Zhibankov, O., Romanyuk, Ya., Kityk, I., Piskach, L., Parasyuk, O. (2011). Isothermal section of the  $Ag_2S$ – $PbS$ – $GeS_2$  system at 300 K and the crystal structure of  $Ag_2PbGeS_4$ . *J. Alloys Compds*. 509(11), 4264-4267.
10. Schumer, B.N., Downs, R.T., Domanik, Kenneth J., Andrade, M., Origlieri M.J. (2013). Pirquitasite,  $Ag_2ZnSnS_4$ . *Acta Cryst.* 69(2), i8-i9.
11. Zhang, J.-H., Clark, D.J., Weiland, A., Stoyko, S.S., Soo Kim Y., Jang, J.I., Aitken, J.A. (2017).  $Li_2CdGeSe_4$  and  $Li_2CdSnSe_4$ : biaxial nonlinear optical materials with strong infrared second-order responses and laser-induced damage thresholds influenced by photoluminescence. *Inorg. Chem. Front.*, 4, 1472-1484.
12. He, J., Guo, Y., Huang, W., Zhang, X., Yao, J., Zhai, T., Huang, F. (2018). Synthesis, Crystal Structure, and Optical Properties of Noncentrosymmetric  $Na_2ZnSnS_4$ . *Inorg. Chem.* 57(16), 9918-9924.
13. Brik, M.G., Parasyuk, O.V., Myronchuk, G.L., Kityk, I.V. (2014). Specific features of band structure and optical anisotropy of  $Cu_2CdGeSe_4$  quaternary compounds. *Mat. Chem. Phys*, 147, 155-161.
14. Rincón, C., Quintero, M.E., Moreno, P.Ch., Quintero, E., Henao, J.A., Macías, M.A. (2015). Raman spectrum of  $Cu_2CdSnSe_4$  stannite structure semiconductor compound. *Superlattices and Microstruct.* 88, 99-103.

15. Kogut, Y., Khyzhun, O.Y., Parasyuk, O.V., Reshak, A.H., Lakshminarayana, G., Kityk, I.V., Piasecki M. (2012). Electronic spectral parameters and IR nonlinear optical features of novel  $\text{Ag}_{0.5}\text{Pb}_{1.75}\text{GeS}_4$  crystal. *J. Crystal Growth*, 354(1), 142-146.
16. Reshak, A.H., Kogut, Y.M., Fedorchuk, A.O., Zamuruyeva, O.V., Myronchuk, G.L., Parasyuk, O.V., Kamarudin, H., Auluck, S., Plucinski, K.J., Bila, J. (2013). Electronic and optical features of the mixed crystals  $\text{Ag}_{0.5}\text{Pb}_{1.75}\text{Ge}(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_4$ . *J. Mat. Chem. C*, 1(31), 4667-4675.
17. Litvinchuk, A.P., Dzhagan, V.M., Yukhymchuk, V.O., Valakh, M.Ya., Babichuk, I.S., Parasyuk, O.V., Piskach, L.V., Gordan, O.D., Zahn, D.R.T. (2014). Electronic structure, optical properties, and lattice dynamics of orthorhombic  $\text{Cu}_2\text{CdGeS}_4$  and  $\text{Cu}_2\text{CdSiS}_4$  semiconductors. *Phys. Rev B*, 90(16).
18. Zhang, Y., Sun, X., Zhang, P., Yuan, X., Huang, F., Zhang, W. (2012). Structural properties and quasiparticle band structures of Cu-based quaternary semiconductors for photovoltaic applications. *J. Appl. Phys*, 111(6).
19. Huang, Y., Wu, K., Cheng, J., Zhihua, Y., Pan, Sh. (2019).  $\text{Li}_2\text{ZnGeS}_4$ : a promising diamond-like infrared nonlinear optical material with high laser damage threshold and outstanding second-harmonic generation response. *Dalton Trans*, 48(14), 4484-4488.
20. Eulenberger, G. (1980). Darstellung und Kristallstruktur des Dithallium(I) blei(II)- tetrathio germanats(IV)  $\text{Tl}_2\text{PbGeS}_4$  / Preparation and Crystal Structure of Dithallium(I) Lead(II) Tetrathio germanate(IV). *Z. Naturforsch*, 35, 335-339.
21. McGuire, M.A., Scheidemantel, Th.J., Badding, J.V., Badding, John V., DiSalvo, F.J. (2005).  $\text{Tl}_2\text{AXTe}_4$  (A = Cd, Hg, Mn; X = Ge, Sn): Crystal Structure, Electronic Structure, and Thermoelectric Properties. *Chem. Mater*, 17, 6186-6191.
22. Mozolyuk, M.Yu., Piskach, L.V., Fedorchuk, A.O., Olekseyuk, I.D., Parasyuk, O.V. (2012). Physico-chemical interaction in the  $\text{Tl}_2\text{Se}-\text{HgSe}-\text{D}^{\text{IV}}\text{Se}_2$  systems ( $\text{D}^{\text{IV}} - \text{Si, Sn}$ ). *Mater. Res. Bull.*, 47, 3830-3834.
23. Mozolyuk, M.Yu., Piskach, L.V., Fedorchuk, A.O., Olekseyuk, I.D., Parasyuk, O.V. (2013). The  $\text{Tl}_2\text{Se}-\text{HgSe}-\text{GeSe}_2$  system and the crystal structure of  $\text{Tl}_2\text{HgGeSe}_4$ . *Chem. Met. Alloys*, 6, 55-62.
24. Piskach, L.V., Mozolyuk, M.Yu., Fedorchuk, A.O., Olekseyuk, I.D., Parasyuk O.V. (2017). Phase equilibria in the  $\text{Tl}_2\text{S}-\text{HgS}-\text{SnS}_2$  system at 520 K and crystal structure of  $\text{Tl}_2\text{HgSnS}_4$ . *Chem. Met. Alloys*, 10, 136-141.
25. Selezhen, A.O., Piskach, L.V., Parasyuk, O.V., Olekseyuk, I.D. (2019). The  $\text{Tl}_2\text{SnSe}_3$ -CdSe System and the Crystal Structure of the  $\text{Tl}_2\text{CdSnSe}_4$  compound. *J. Phase Equilib. Diffus*, 40, 6, 797-801.
26. Mozolyuk, M.Yu., Piskach, L.V., Fedorchuk, A.O., Parasyuk, O.V., Khyzhun, O.Y. (2017). The  $\text{Tl}_2\text{S}-\text{PbS}-\text{SiS}_2$  system and the crystal and electronic structure of quaternary chalcogenide  $\text{Tl}_2\text{PbSiS}_4$ . *Mat. Chem. Phys*, 195, 132-142.
27. Tsisar, O., Piskach, L., Babizhetskyi, V., Levytskyi, V., Kotur, B., Marushko, L., Olekseyuk, I., Parasyuk, O. (2018). Fazovi rivnovahy v systemi  $\text{Tl}_2\text{Se}-\text{In}_2\text{Se}_3-\text{GeSe}_2$  pry 520 K. [Phase equilibria in the system  $\text{Tl}_2\text{Se} - \text{In}_2\text{Se}_3 - \text{GeSe}_2$  at 520 K]. *Visn. Lviv. u-tu. Ser. khimichna. – Bulletin of Lviv University. Chemistry series*, 59(10), 46-52 [in Russian].
28. Davydyuk, G.E., Piasecki, M., Parasyuk, O.V., Myronchuk, G.L., Fedorchuk, A.O., Danylchuk, S.P., Piskach, L.V., Mozolyuk, M.Yu., AlZayed N. 2013. *Opt. Mater*, 35(12), 2514-2518.
29. Khyzhun, O.Y., Fedorchuk, A.O., Kityk, I.V., Piasecki, M., Mozolyuk, M.Yu., Piskach, L.V., Parasyuk, O.V., ElNaggar, A.M., Albassam, A.A., Karasinski, P. (2018). Electronic structure and laser induced piezoelectricity of a new quaternary compound  $\text{TlInGe}_3\text{S}_8$ . *Mat. Chem. Phys*, 204, 336-344.
30. Myronchuk, G.L., Zamurueva, O.V., Parasyuk, O.V., Piskach, L.V., Fedorchuk, A.O., AlZayed, N.S., El-Naggar, A.M., Ebothe, J., Lis, M., Kityk, I.V. (2018). Structural and optical properties of novel optoelectronic  $\text{Tl}_{1-x}\text{In}_{1-x}\text{Si}_x\text{Se}_2$  single crystals. *J. Mat. Sci.: Mat. in Electr*, 25(7), 3226-3232.
31. Myronchuk, G.L., Davydyuk, G.E., Parasyuk, O.V., Khyzhun, O.Y., Andrievski, R.A., Fedorchuk, A.O., Danylchuk, S.P., Piskach, L.V., Mozolyuk, M.Y. (2013).  $\text{Tl}_{1-x}\text{In}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Se}_2$  ( $x = 0, 0.1, 0.2, 0.25$ ) single-crystalline alloys as promising non-linear optical materials. *J. Mat. Sci.: Mat. in Electr*, 24(9), 3555-3563.
32. Abrykosov, N.Kh., Bankyna, V.F., Poretskaia, L.V. [y dr.]. (1975). *Poluprovodnykovye khalkohenydy y splavy na ykh osnove. [Semiconductor chalcogenides and alloys based on them]*. Moscow: Nauka, 219. [in Russian].
33. Abrykosov, N.Kh., Shelymova, N.Kh. (1975). *Poluprovodnykovye materyaly na osnove soedynenyi AIVBVI [Semiconductor materials based on AIVBVI compounds]* Moscow: Nauka. [in Russian].
34. Glukh, A.S., Sabov, M.Yu., Barchii, I.E., Tsigika, V.V., Sidei V.I. (2009). Formation of ternary compounds in the  $\text{Tl}_2\text{Se}-\text{GeSe}_2$  system. *Inorgan. Mater*, 45, P, 1172-1176.
35. Houenou, P., Eholie, R. (1976). Etude du systeme  $\text{SnSe}_2-\text{Tl}_2\text{Se}$ . *Acad. Sci. Paris*, 283, 16, 731-733.
36. Lazarev, V.B., Peresh, E.Yu., Starosta, V.Y., Mudryi, V.V. (1985). Fazovye ravnovesya y svoystva soedynenyi v systemakh  $\text{Tl}_2\text{S}(\text{Se})-\text{SnS}_2(\text{Se}_2)$ . [Phase equilibria and properties of compounds in  $\text{Tl}_2\text{S}(\text{Se}) - \text{SnS}_2(\text{Se}_2)$  systems]. *Zhurn. neorh. Khimiy – Journal of Inorganic Chemistry*, 30(6), 1502-1506 [in Russian].
37. Mucha, I., Wiglusz, K., Sztuba, Z., Gaweł, W. (2009). Solid-liquid equilibria in the quasi-binary thallium(I) selenide-tin(IV) selenide system. *Comp. Coupl. Phase Diagr. and T.I.H. hermochem*, 33, 545-549.
38. Odyn, V.V., Hryenko, V.V., Novoselova, A.V. (1986). P-T-X fazovaia dyahramma systemy  $\text{CdSe}-\text{GeSe}$ . [P-T-X phase diagram of the  $\text{CdSe} - \text{GeSe}$  system]. *Zhurn. neorh. Khimiy – Journal of Inorganic Chemistry*, 31(5), 1274-1277 [in Russian].

39. Stasova, M.M., Vainshtein, B.K. (1958). Elektronohrafycheskoe opredelenie struktury  $Tl_2Se$ . [Electron diffraction determination of the  $Tl_2Se$  structure]. *Krystallografiya – Crystallography*, 3(2), 141-147 [in Russian].
40. Dittmar, G., Schafer, H. (1976). Die Kristallstruktur von germanium diselenid. *Acta Cryst. B*, 32, 2726-2728.
41. Busch, G., Frohlich, C., Hulliger, F., Steimeier, E. Struktur, elektrische und thermoelektrische Eigenschaften von  $SnSe_2$ . *Helv. Phys. Acta*. 34. P. 359-368.
42. Glukh O. S., Sabov M. Yu., Barchij I. E., Pavlyuk V. V., Marciniak B. (1961). Crystal structure of the  $Tl_4GeSe_4$  ternary compound. *Chem. Met. Alloys*, 2009 (2), 10-14.
43. Eulenberger, G. (1982). Ternäre Thalliumchalkogenide mit  $Tl_4Ge_2S_6$ -Struktur. *Monatsh. Chem*, 113, 859-867.
44. Eulenberger, G. (1981).  $Tl_4Ge_4Se_{10}$ , ein Thallium(1)selenogermanat mit adamantanalogem Anion  $[Ge_4Se_{10}]^{4+}/Tl_4Ge_4Se_{10}$ , a Thallium(I) Selenogermanate with the Adamantane-Like Anion  $[Ge_4Se_{10}]^{4+}$ . *Z. Naturforsch*, 36, 521-523.
45. Akinocho, G., Houenou, P., Oyetola, S., Eholie, R., Jumas, J.C., Olivier-Fourcade, J., Maurin, M. (1991). Étude structurale de  $Tl_4SnSe_4$ . *J. Solid State Chem*, 93(2), 336-340.
46. Jaulmes, S., Houenou, P. (1980). Structure cristalline du seleniure d'etain(IV) et de thallium(I):  $Tl_2SnSe_3$ . *Mater. Res. Bull*, 15(7), 911-915.
47. Henao, J.A., Delgado, J.M., Quintero, M. (1998). X-ray powder diffraction data and structural study of  $Fe_2GeSe_4$ . *Powder Diffr*, 13(4), 202-209.
48. Akselrud, L.G., Zavalii, P.Yu., Grin, Yu. et al., J. (2014). *WinCSD*: software package for crystallographic calculations (Version 4), 47, 803-805.
49. Ketelaar, J.A., t'Hart, W.H., Moerel, M., Polder D. (1939). The Crystal Structure of  $TlSe$ , Thallous Thallic or Thallosic Selenide. *Z. Kristallog, A*, 101, 396-404.
50. D. Müller, G. Eulenberger, H. Hahn (1973) Über ternäre Thalliumchalkogenide mit Thalliumselenidstruktur. *Z. Anorg. Allg. Chem*, 398, 207–220.