

УДК 544.344:546.[68+81]’23

DOI <https://doi.org/10.32782/pcsd-2021-2-8>**Оксана ЦІСАР**

кандидат хімічних наук, завідувач відділення харчових технологій, Волинський фаховий коледж національного університету харчових технологій, вул. Кафедральна, 6, м. Луцьк, Україна, 43016

**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**Лариса МАРУШКО**

кандидат хімічних наук, доцент, доцент кафедри органічної хімії та фармації, Волинський національний університет імені Лесі Українки, просп. Волі, 13, м. Луцьк, Волинська обл., Україна, 43025

**ORCID:** 0000-0002-8373-6747**Елла КАДИКАЛО**

кандидат хімічних наук, доцент кафедри органічної хімії та фармації, Волинський національний університет імені Лесі Українки, просп. Волі, 13, м. Луцьк, Волинська обл., Україна, 43025

**ORCID:** 0000-0002-5613-1662**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

**Бібліографічний опис статті:** Цісар, О., Олексюк, І., Марушко, Л., Кадикало, Е., Піскач, Л. (2021). Взаємодія у системах  $Tl_2Se-Ga(In)_2Se_3-SnSe_2$ . *Проблеми хімії та сталого розвитку*, 2, 48–56, doi: <https://doi.org/10.32782/pcsd-2021-2-8>

## ВЗАЄМОДІЯ У СИСТЕМАХ $Tl_2Se-Ga(In)_2Se_3-SnSe_2$

Методами фізико-хімічного аналізу (диференційно-термічного, рентгенофазового, рентгеноструктурного) проведено дослідження квазіпотрійних систем  $Tl_2Se-Ga(In)_2Se_3-SnSe_2$  та побудовано їх ізотермічні перерізи при 520 К в повному концентраційному інтервалі. У системі  $Tl_2Se-Ga_2Se_3-SnSe_2$  встановлено існування трьох тетрапрних сполук  $Tl_2Ga_2SnSe_6$ ,  $TlGaSnSe_4$  і  $TlGaSn_2Se_6$ . На основі  $TlGaSe_2$  існує  $\alpha$ -твердий розчин, граничний склад якого становить 18 мол. %  $SnSe_2$  при 670 К. Тетрапрні сполуки утворюються за перитектичними реакціями  $L+\alpha \leftrightarrow Tl_2Ga_2SnSe_6$  при 956 К,  $L+Tl_3Ga_3SnSe_8 \leftrightarrow TlGaSnSe_4$  при 851 К та  $L+SnSe_2 \leftrightarrow TlGaSn_2Se_6$  при 833 К. Сполуку  $Tl_2Ga_2SnSe_6$  розшифровано в тетрагональній сингонії (ПГ I4/mct;  $a=0,8095(\text{Å})$ ,  $c=0,402(1)$  нм), а  $TlGaSn_2Se_6$  – в тригональній сингонії (ПГ R3;  $a=1,03289$ ,  $c=0,94340$  нм).

Діаграма стану системи  $TlInSe_2-SnSe_2$  евтектичного типу. Розчинність на основі  $TlInSe_2$  сягає 28 мол. %  $TlInSe_2$ .

У системі  $Tl_2Se-Ga_2Se_3-SnSe_2$  при 520 К є 9 однофазних полів, 14 областей двофазних рівноваг, які поділяють концентраційний трикутник на 10 полів трифазних рівноваг. Найбільші області твердих розчинів утворюють сполуки  $TlGaSe_2$  і  $Ga_2Se_3$ .

У системі  $Tl_2Se-In_2Se_3-SnSe_2$  при 520 К визначено розташування 5 трифазних полів, ідентифіковано 11 двофазних рівноваг між бінарними та тернарними сполуками. Розчинність на основі сполуки  $TlInSe_2$  становить 28 мол. % по перерізу  $TlInSe_2-SnSe_2$ .

Вирощування монокристалів твердих розчинів  $Tl_{1-x}Ga_{1-x}Sn_xSe_2$  ( $x=0,05-0,1$ ) та  $Tl_{1-x}In_{1-x}Sn_xSe_2$  ( $x=0-0,25$ ), що утворюються в системах  $TlGa(In)Se_2-SnSe_2$  проводили методом Бріджмена-Стокбаргера. За даними рентгеноструктурного аналізу встановлено, що вирощені кристали  $Tl_{1-x}Ga_{1-x}Sn_xSe_2$  мають моноклінну (ПГ C<sub>2</sub>/c), а кристали  $Tl_{1-x}In_{1-x}Sn_xSe_2$  – тетрагональну (ПГ I4/mct) сингонії.

**Ключові слова:** фазова діаграма, рентгенофазовий аналіз, рентгеноструктурний аналіз, квазіпотрійна система, ізотермічний переріз, монокристал, кристалічна структура.

**Oksana TSISAR**

Candidate of Chemical Sciences, Head of the Department of Food Technologies, Volyn Professional College of the National University of Food Technologies, 6 Cathedral St., Lutsk, Volyn region, Ukraine, 43016

**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

**Larysa MARUSHKO**

PhD in Chemistry, Associate Professor, Senior Lecturer at the Department of Organic Chemistry and Pharmacy, Lesya Ukrainka Volyn National University, 13 Voli ave., Lutsk, Volyn region, Ukraine, 43025

**ORCID:** 0000-0002-8373-6747

**Ella KADYKALO**

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

**ORCID:** 0000-0002-5613-1662

**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:** Tsisar, O., Olekseyuk, I., Marushko, L., Kadykalo, E. & Piskach, L. (2021). Vzaiemodiia u systemakh  $Tl_2Se-Ga(In)_2Se_3-SnSe_2$ . [Interaction in the systems  $Tl_2Se-Ga(In)_2Se_3-SnSe_2$ ]. *Problems of Chemistry and Sustainable Development*, 2, 48–56, doi: <https://doi.org/10.32782/pcsd-2021-2-8>

## INTERACTION IN THE SYSTEMS $Tl_2Se-Ga(In)_2Se_3-SnSe_2$

Quasi-ternary systems  $Tl_2Se-Ga(In)_2Se_3-SnSe_2$  were investigated by physico-chemical analysis methods (differential thermal, X-ray phase, X-ray structural analysis), and their isothermal sections at 520 K in the entire concentration range were plotted. On the section of  $TlGaSe_2-SnSe_2$ , the existence of three compounds  $Tl_2Ga_3SnSe_6$ ,  $TlGaSn_2Se_6$  and  $TlGaSn_2Se_6$  was found. The quaternary compounds form in the peritectic reactions  $L+\alpha \leftrightarrow Tl_2Ga_3SnSe_6$  at 956 K,  $L+Tl_3Ga_3SnSe_8 \leftrightarrow TlGaSn_2Se_6$  at 851 K, and  $L+SnSe_2 \leftrightarrow TlGaSn_2Se_6$  at 833 K. The crystal structure of  $Tl_2Ga_3SnSe_6$  was determined in the tetragonal symmetry, S.G.  $I4/mcm$ ;  $a=0.8095(1)$ ,  $c=0.402(1)$  nm,  $TlGaSn_2Se_6$  has trigonal structure (S.G.  $R\bar{3}$ ;  $a=1.03289$ ,  $c=0.94340$  nm).

The isothermal section of the  $Tl_2Se-Ga_2Se_3-SnSe_2$  system at 520 K contains 9 single-phase fields and 14 regions of two-phase equilibria which separate the concentration triangle into 10 fields of three-phase equilibria. The largest solid solutions ranges are those of the  $TlGaSe_2$  and  $Ga_2Se_3$  compounds.

The location of 5 three-phase fields and 11 two-phase equilibria between binary and ternary compounds were identified at the section of the  $Tl_2Se-In_2Se_3-SnSe_2$  system at 520 K. Phase diagram of the  $TlInSe_2-SnSe_2$  section of the eutectic type. The solid solubility range of  $TlInSe_2$  along this section reaches 28 mol.%.

Single crystals of the solid solutions  $Tl_{1-x}Ga_xSn_xSe_2$  ( $x=0.05-0.1$ ) and  $Tl_{1-x}In_{1-x}Sn_xSe_2$  ( $x=0-0.25$ ) that form in the  $TlGa(In)Se_2-SnSe_2$  systems were grown by the Bridgman-Stockbarger method. According to X-ray diffraction analysis results, it was determined that the grown  $Tl_{1-x}Ga_{1-x}Sn_xSe_2$  crystals have monoclinic structure (S.G.  $C_2/c$ ), and the  $Tl_{1-x}In_{1-x}Sn_xSe_2$  crystals are tetragonal (S.G.  $I4/mcm$ ).

**Key words:** phase diagram, X-ray phase analysis, X-ray structural analysis, quasi-ternary system, isothermal section, single crystal, crystal structure.

Потенціал, який відкривають шаруваті напівпровідники для вивчення ряду нових явищ у фізиці твердого тіла, далеко ще не вичерпаний, та інтерес дослідників до них постійно зростає. Властивості твердих розчинів на основі халькогенідів Талію дозво-

ляють керувати їх фізичними параметрами та використовувати у ролі детекторів, оптичних аналізаторів, фото- та рентгеноперетворювачів, приймачів видимої та ІЧ- областей спектру. Розпочаті нами дослідження системи  $TlInSe_2-SnSe_2$ [1], вказують на утворення широкої області

твердих розчинів в інтервалі 0-28 мол.% SnSe<sub>2</sub>. Для кристалів Tl<sub>1-x</sub>In<sub>1-x</sub>Sn<sub>x</sub>Se<sub>2</sub> (x=0; 0.1; 0.2; 0.25) досягнуті значення параметрів нелінійно-оптичних ефектів третього порядку є максимально критичними, що дозволяє передбачити їх широке використання як ефективних матеріалів для нелінійного перетворення частот у ІЧ області спектру, що є критично для ІЧ лідарних систем. Особливим інтересом може бути їх застосування у фотонних ґратках [2]. З метою пошуку нових матеріалів для напівпровідникової галузі була досліджена фізико-хімічна взаємодія у квазіпотрійних системах Tl<sub>2</sub>Se–Ga(In)<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>–SnSe<sub>2</sub> у повному концентраційному інтервалі. У цій статті ми також представляємо результати одержання монокристалів Tl<sub>1-x</sub>Ga<sub>1-x</sub>Sn<sub>x</sub>Se<sub>2</sub> (x=0.05; 0.1) та їх оптичні, електричні й фотоелектричні властивості.

Вихідні бінарні сполуки мають конгруентний характер плавлення: 663 [3] (Tl<sub>2</sub>Se), 1283 [4-5] (Ga<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>), 1170 [6] (In<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>) та 948 К [7] (SnSe<sub>2</sub>) і можуть бути вихідними компонентами досліджуваних квазіпотрійних систем.

Талій(I) селенід кристалізується в тетрагональній сингонії (ПГ *P4/ncc* або *P4/n*) [3, 8-9] Сполуки Ga(In)<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> мають алмазоподібну структуру, є нормальновалентними та катіонодефектними і характеризуються великою кількістю поліморфних модифікацій; для них реалізуються і ґратка сфалериту, і гексагональна вюрцитоподібна структура, і моноклінна [3, 11-16]. Станум диселенід(IV) має пластинчасту будову і кристалізується в структурному типі CdI<sub>2</sub> [17].

У системі Tl<sub>2</sub>Se–Ga<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> існує сполука TlGaSe<sub>2</sub>, яка плавиться конгруентно при 1073 К [18].

У системі Tl<sub>2</sub>Se–In<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> формується сполука TlInSe<sub>2</sub>, яка плавиться конгруентно при 1023 К,

і TlIn<sub>5</sub>Se<sub>8</sub> з інконгруентним характером плавлення при 1029 К [19].

У системі Tl<sub>2</sub>Se–SnSe<sub>2</sub> утворюються три сполуки: Tl<sub>4</sub>SnSe<sub>4</sub>, Tl<sub>2</sub>SnSe<sub>3</sub>, що плавляться конгруентно при 718 і 735 К відповідно, Tl<sub>2</sub>Sn<sub>2</sub>Se<sub>5</sub> існує у вузькому температурному інтервалі (утворюється при 732 К по перитектичній реакції: L+SnSe<sub>2</sub>↔Tl<sub>2</sub>Sn<sub>2</sub>Se<sub>5</sub> і розкладається нижче 655 К) [20].

Основні дані щодо кристалохімічних параметрів сполук систем Tl<sub>2</sub>Se–C<sup>III</sup><sub>2</sub>Se<sub>3</sub> і Tl<sub>2</sub>Se–SnSe<sub>2</sub> наведені в табл. 1.

Системи Ga<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>–SnSe<sub>2</sub> і In<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>–SnSe<sub>2</sub> евтектичного типу з твердими розчинами на основі вихідних сполук [26-28].

У роботі [29] досліджено фазові рівноваги в системі TlGaSe<sub>2</sub>–SnSe<sub>2</sub>. Встановлено утворення сполук із вмістом 25, 50 і 66,7 мол. % SnSe<sub>2</sub>. Три тетрарні сполуки утворюються за перитектичними реакціями L+α↔Tl<sub>3</sub>Ga<sub>3</sub>SnSe<sub>8</sub> при 952 К, L+Tl<sub>3</sub>Ga<sub>3</sub>SnSe<sub>8</sub>↔TlGaSnSe<sub>4</sub> при 851 К та L+SnSe<sub>2</sub>↔TlGaSn<sub>2</sub>Se<sub>6</sub> при 833 К. На основі TlGaSe<sub>2</sub> існує твердий розчин, граничний склад якого становить 18 мол. % SnSe<sub>2</sub> при 670 К.

Діаграма стану системи TlInSe<sub>2</sub>–SnSe<sub>2</sub> евтектичного типу (рис. 1). На основі вихідної тернарної сполуки TlInSe<sub>2</sub> утворюється твердий розчин, протяжність якого становить 72-100 мол. % TlInSe<sub>2</sub> [1, 29].

Для дослідження фазових рівноваг у системах Tl<sub>2</sub>Se–Ga(In)<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>–SnSe<sub>2</sub> синтезовано 94 зразки. Як вихідні компоненти для виготовлення сплавів використовували високочисті елементи Tl, Sn, Ga, In, Se (чистота є більшою 99,99 вагових %). Зразки виготовляли сплавленням у вакуумованих кварцових ампулах в печі шахтного типу. Зразки нагрівали до максимальної температури, при якій витримували 5 год. Далі розплави охолоджували

Таблиця 1

Кристалохімічні параметри сполук систем Tl<sub>2</sub>Se–C<sup>III</sup><sub>2</sub>Se<sub>3</sub> і Tl<sub>2</sub>Se–SnSe<sub>2</sub>

Сполука	ПГ	Періоди ґратки, нм			Л-ра
		a	b	c	
TlGaSe <sub>2</sub>	C2/c	1,0779	1,0776	1,5663	[21]
		b			
	I4/mcm	0,7620	–	3,0500	[22]
		α=90,15°	b	γ=90,15°	
TlInSe <sub>2</sub>	I4/mcm	0,8075	–	0,6847	[23]
Tl <sub>2</sub> SnSe <sub>3</sub>	Pnam	0,8051	0,8169	2,124	[24]
Tl <sub>4</sub> SnSe <sub>4</sub>	P2 <sub>1</sub> /c	0,8481	0,8411	1,5800	[25]
		β=102,39			

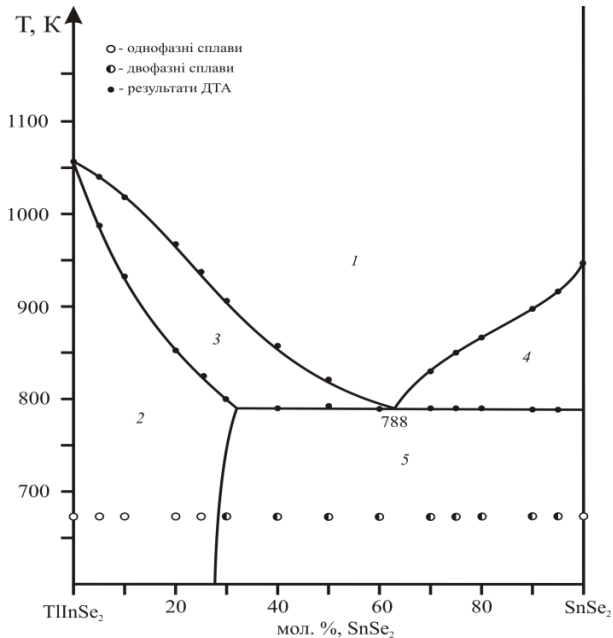
з швидкістю 10–20 К/год до температури 520 К і відпалювали для встановлення рівноважного стану протягом 500 год. Після відпалу ампули зі зразками загартовували до кімнатної температури на повітрі.

Дослідження одержаних зразків проводили рентгенофазовим (РФА) і диференційно-термічним (ДТА) аналізом. Порошкограми зразків отримували на дифрактометрі ДРОН-4-13 з використанням  $\text{CuK}_\alpha$ -випромінювання, реєстрація проводилася у межах  $2\theta$  10-80° з кроком лічильника 0,05° та часом збору інформації 5 с у точці. Диференційний термічний аналіз (ДТА) проводили на дериватографі системи Paulik-Paulik-Erdey; контроль температури здійснювали платина-платинородієвою термопарою (Pt/PtRh).

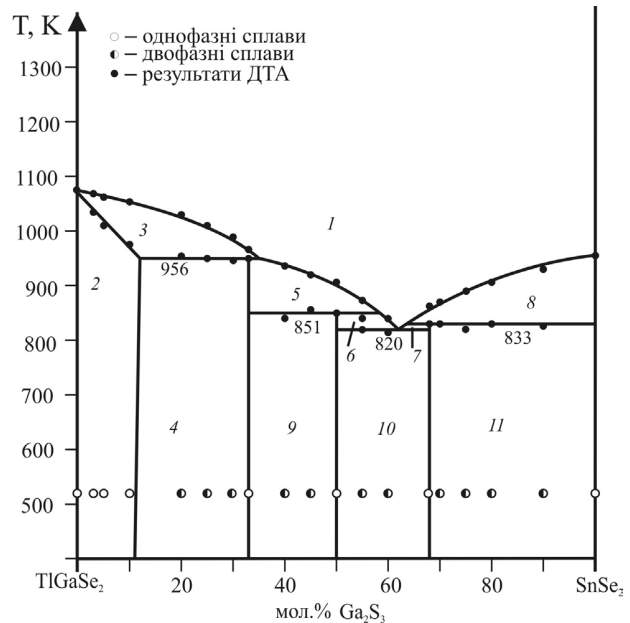
Методом Бріджмена-Стокбаргера були отримані монокристали з області твердих розчинів у двозонній вертикальній печі. Розраховані кількості елементів загальною масою 10 г у кожному випадку завантажували у кварцові контейнери з конусоподібним дном, вакуумували та запаювали. Спочатку синтез проводився в печі шахтного типу у вакуумних кварцових ампулах шляхом плавлення вихідних компонентів (Tl, Ga, In, Sn, Se), взятих в стехіометричній кількості, що

відповідає складам  $\text{Tl}_{1-x}\text{Ga}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Se}_2$  ( $x=0.05-0.1$ ) та  $\text{Tl}_{1-x}\text{In}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Se}_2$  ( $x=0,0,25$ ). Розміщувалися кварцові контейнери з шихтою конусною частиною вверх і нагрівалися до температури 1220 К. При максимальній температурі проводилася витримка протягом 10 год, після якої контейнери в розплавом переносилися у попередньо виведені на режим вирощування ростові печі (конусною частиною донизу). Максимальні температури зони росту (верхня піч) підбиралися із врахуванням фазових діаграм системи  $\text{TlGa(In)Se}_2\text{-SnSe}_2$  і становили 70-80 К вище температур лінії ліквідуса, а температури зони відпалу (нижня піч) складала 720–770 К. Градієнт температур на фронті кристалізації знаходився в інтервалі 3–3,5 К/мм. Швидкість переміщення контейнера з розплавом становила 7 мм/добу. Після досягнення ізотермічної зони кристали відпалювали протягом 100 год. Ще 100 год було витрачено на їх охолодження до кімнатної температури. Умови росту кристалів твердих розчинів вибирали з урахуванням аналізу побудованих  $T$ - $x$  діаграм та літературних даних щодо отримання монокристалів [30, 31].

Результати повторного вивчення системи  $\text{TlGaSe}_2\text{-SnSe}_2$  (рис. 2) підтвердили утворення сполук із вмістом  $\text{SnSe}_2$  50 і 66,7 мол. % [32].



**Рис. 1.** Діаграма стану системи  $\text{TlInSe}_2\text{-SnSe}_2$  [1, 29]:  
 1 – L, 2 –  $\alpha$ , 3 – L+ $\alpha$ , 4 – L+SnSe<sub>2</sub>, 5 –  $\alpha$ + SnSe<sub>2</sub>



**Рис. 2.** Діаграма стану системи  $\text{TlGaSe}_2\text{-SnSe}_2$  [32]:  
 1 – L, 2 –  $\alpha$ , 3 – L+ $\alpha$ , 4 –  $\alpha$ +Tl<sub>2</sub>Ga<sub>2</sub>SnSe<sub>6</sub>,  
 5 – L+Tl<sub>2</sub>Ga<sub>2</sub>SnSe<sub>6</sub>, 6 – L+TlGaSnSe<sub>4</sub>, 7 – L+TlGaSn<sub>2</sub>Se<sub>6</sub>,  
 8 – L+SnSe<sub>2</sub>, 9 – Tl<sub>2</sub>Ga<sub>2</sub>SnSe<sub>6</sub>+TlGaSnSe<sub>4</sub>,  
 10 – TlGaSnSe<sub>4</sub>+TlGaSn<sub>2</sub>Se<sub>6</sub>, 11 – TlGaSn<sub>2</sub>Se<sub>6</sub>+SnSe<sub>2</sub>



Дані РФА і ДТА свідчать про утворення фази складу  $Tl_2Ga_2SnSe_6$ , а не  $Tl_3Ga_3SnSe_8$ , як повідомлялося в [29]. Сполука  $Tl_2Ga_2SnSe_6$  утворюється за перитектичною реакцією  $L+\alpha\leftrightarrow Tl_2Ga_2SnSe_6$  при 956 К. Граничний склад твердого розчину на основі талійгалієвого диселеніду становить ~11 мол. %, що є меншим, ніж в роботі [29].

Сполуку  $Tl_2Ga_2SnSe_6$  вдалося проіндексувати в тетрагональній сингонії (ПГ  $I4/mcm$ ;  $a=0,8095(1)$ ,  $c=0,402(1)$  нм) [33]. В роботі [34] наведено для тетрарної сполуки  $TlGaSnSe_4$  кристалохімічні відомості в моноклінній (ПГ  $P2_1/c$ ,  $a=0,7501(1)$ ,  $b=1,35831(4)$ ,  $c=1,8203(1)$  нм,  $\beta=95,267(3)^\circ$ ) та кубічній (ПГ  $Pa\bar{3}$ ,  $a=1,344755(2)$  нм) структурах. Кристалічна структура  $TlGaSn_2Se_6$  [35] була уточнена, використовуючи вихідні атомні координати структурного типу  $TlInGe_2Se_6$  [36] (тригональна ПГ  $R\bar{3}$ ;  $a=1,03289$ ,  $c=0,94340$  нм).

За результатами рентгенофазового аналізу побудовано ізотермічний переріз системи  $Tl_2Se-Ga_2Se_3-SnSe_2$  при 520 К, який наведено на рис. 3.

Підтверджено утворення наступних тернарних сполук:  $Tl_4SnSe_4$ ,  $Tl_2SnSe_3$ ,  $TlGaSe_2$ . На перерізі  $TlGaSe_2-SnSe_2$  формуються три тетрарні фази. Між 9 однофазними полями лежать 14 областей двофазних рівноваг, які поділяють концентраційний трикутник на 10 полів трифазних рівноваг. Як видно з рисунка, найбільші області твердих розчинів утворюють сполуки  $TlGaSe_2$  і  $Ga_2Se_3$ .

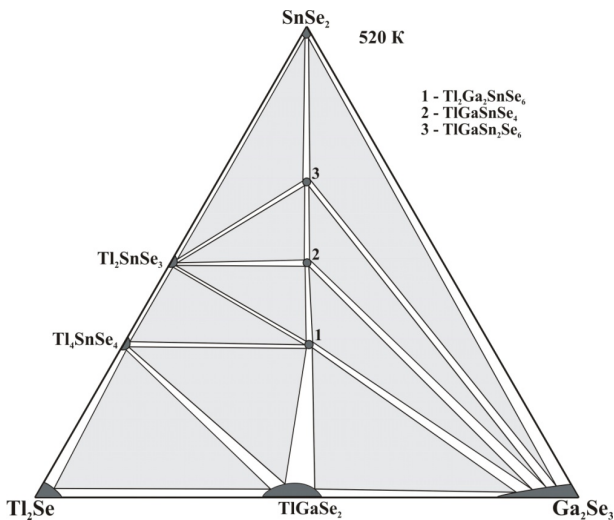


Рис. 3. Ізотермічний переріз системи  $Tl_2Se-Ga_2Se_3-SnSe_2$  при 520 К

Використовуючи літературні дані щодо обмежувачих систем і квазібінарного перерізу  $TlInSe_2-SnSe_2$  та власні дослідження сплавів методом рентгенофазового аналізу побудовано ізотермічний переріз квазіпотрійної системи  $Tl_2Se-In_2Se_3-SnSe_2$  при 520 К. Результати представлені на рис. 4.

Тетрарних сполук у цій системі не виявлено. Визначено розташування 5 трифазних полів, ідентифіковано 11 двофазних рівноваг між бінарними та тернарними сполуками. Розчинність на основі сполуки  $TlInSe_2$  становить 28 мол. % по перерізу  $TlInSe_2-SnSe_2$ , що узгоджується з літературними даними [1, 29].

Максимальні розміри монокристалів були лімітовані вагою шихти і розмірами контейнера і не перевищували 20-25 мм довжиною та були у діаметрі до 13 мм.

За даними рентгеноструктурного аналізу встановлено, що вирощені кристали  $Tl_{1-x}Ga_xSn_xSe_2$  мають моноклінну сингонію (ПГ  $C_2/c$ ), а  $Tl_{1-x}In_xSn_xSe_2$  – тетрагональну сингонію (ПГ  $I4/mcm$ ). Механізм їх утворення наступний: атоми  $D^{IV}(Ge,Sn)$  заміщують атоми  $Tl$  та  $C^{III}(Ga, In)$  причому атоми  $D^{IV}$  заміщують положення атомів  $C^{III}$ , а атоми  $Tl$  створюють вакансії Талію ( $V_{Tl}$ ), концентрація яких збільшується із збільшенням вмісту Стануму. Монокристали легко сколюються вздовж площини спайності, утворюючи дзеркально гладку поверхню.

Для отриманих монокристалів  $Tl_{1-x}Ga(In)_{1-x}Sn_xSe_2$  вивчалися оптичні, електричні та фотоелектричні властивості [37-46].

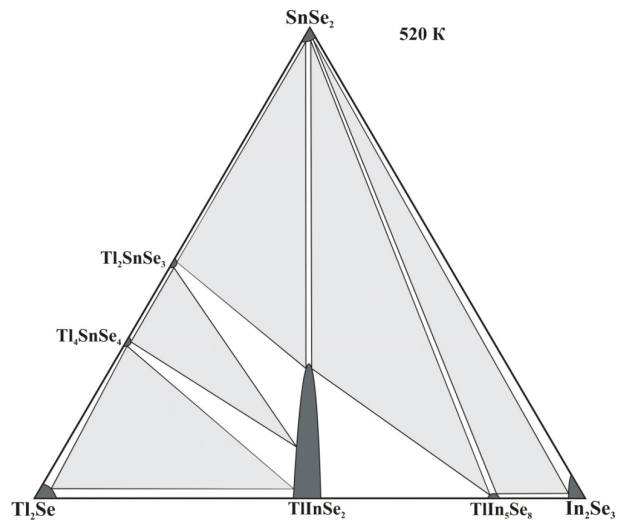
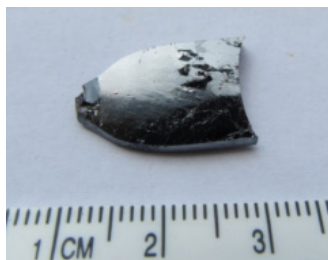
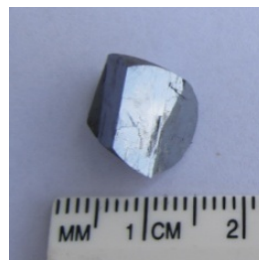


Рис. 4. Ізотермічний переріз системи  $Tl_2Se-In_2Se_3-SnSe_2$  при 520 К



**Рис. 5. Вигляд  
монокристалу  
 $Tl_{0.9}Ga_{0.9}Sn_{0.1}Se_2$**



**Рис. 6. Вигляд  
монокристалу  
 $Tl_{0.9}In_{0.9}Sn_{0.1}Se_2$**

#### ЛІТЕРАТУРА:

1. Mozolyuk M.Yu., Piskach L.V., Fedorchuk A.O., Kityk I.V., Olekseyuk I. D., Parasyuk O.V. Phase diagram of the quasi-binary system  $TlInSe_2-SnSe_2$ . *J. Alloys Compds.* 2011. 509. P. 2693-2696.
2. 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.Yu. *J. Mater. Sci: Mater. Electr.* 2013. 24. P. 3555-3563.
3. Абрикосов Н.Х., Банкина В.Ф., Порецкая Л.В. и др. Полупроводниковые халькогениды и сплавы на их основе. Москва : Наука, 1975. 219 с.
4. Okamoto H., Massalski T.B. Ga-Se (Gallium-Selenium). *Binary Alloy Phase Diagrams. Materials Park, Ohio: ASM International.* 1990. 2. P. 1852-1854.
5. Okamoto H. Ga-Se (Gallium-Selenium). *J. Phase Equilib.* 2009. 30. P. 658.
6. Okamoto H. In-Se (Indium-Selenium). *J. Phase Equilib.* 1998. 19(4). P. 400.
7. Караханова М.И., Пашинкин А.С., Новоселова А.В. О диаграмме плавкости системы олово-селен. Неорг. матер. Изв. АН СССР. 1966. 2(7). С. 1186-1189.
8. Стасова М.М., Вайнштейн Б.К. Электронографическое определение структуры  $Tl_2Se$ . *Кристаллография.* 1958. 3(2). С. 141-147.
9. 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.
10. Barchiy Igor, Tovt Valeriya, Piasecki Michal, Fedorchuk Anatolii, Pogodin Artem I., Filep Michal, Stercho Ivanna.  $Tl_2Se-TlInSe_2-Tl_4P_2Se_6$  quasiternary system. *Ukrainskij Khimicheskij Zhurnal.* 2019. 85(2). P. 101-110.
11. Khan M.Y. Crystal data for  $\beta-Ga_2Se_3$ . *J. Appl. Cryst.* 1977. 10. P. 70-71.
12. Lubbers D., Leute V. The crystal structure of  $\beta-Ga_2Se_3$ . *J. Solid State Chem.* 1982. 43(3). P. 339-345.
13. Медведева З., Гулиев Т. Выращивание монокристаллов селенида индия из газовой фазы. *Изв. АН СССР. Неорг. матер.* 1965. 1(6). P. 848.
14. Osamura K., Murakami J., Tomile J. Crystal structures of  $\alpha$ - and  $\beta$ -Indium Selenide,  $In_2Se_3$ . *Japan J. Phys. Soc.* 1966. 21(9). P. 1848.
15. Popovic S., Tonejc A., Grzeta-Plencovic B. et al. Revised and new crystal data for indium selenides. *J. Appl. Cryst.* 1979. 12. P. 416.
16. Pfitzner A., Lutz H. Redetermination of the crystal structure of  $\gamma-In_2Se_3$  by twin crystal X-Ray method. *J. Solid State Chem.* 1996. 124. P. 305.
17. Busch G., Frohlich C., Hulliger F., Steimeier E. Struktur, elektrische und thermoelektrische Eigenschaften von  $SnSe_2$ . *Helv. Phys. Acta.* 1961. 34(4). P. 359-368.
18. Олексеюк І.Д., Цісар О.В., Піскач Л.В., Парасюк О.В. Система  $Tl_2Se-Ga_2Se_3$ . *Наук. вісн. Східноєвроп. нац. ун-ту ім. Лесі Українки.* 2014. 20. С. 26-28.
19. Mucha I. Phase diagram for the quasi-binary thallium(I) selenide-indium(III) selenide system. *Thermochim. acta.* 2012. 550. P. 1-4.
20. Лазарев В.Б., Переш Е.Ю., Староста В.И., Мудрый В.В. Фазовые равновесия и свойства соединений в системах  $Tl_2S(Se)-SnS_2(Se_2)$ . *Журн. неорг. химии.* 1985. 30(6). С. 1502-1506.
21. Delgado G.E., Mora A.J., Perez F.V., Gonzalez J. Growth and crystal structure of the layered compound  $TlGaSe_2$ . *Cryst. Res. Technol.* 2007. 42. P. 663-666.
22. Range K.J., Mahlberg G., Obenland S. Hochdruckphasen von  $TlAlSe_2$  und  $TlGaSe_2$  mit  $TlSe$ -Struktur. *Z. Naturforsch.* 1977. 32. P. 1354-1355.
23. Mueller D., Eulenberger G., Hahn H. Über ternäre Thalliumchalkogenide mit Thalliumselenidstruktur. *Z. Anorg. Allg. Chem.* 1973. 398. S. 207-220.

24. Jaulmes S., Houenou P. Structure crystalline du seleniure d'étain(IV) et de thallium(I):  $Tl_2SnSe_3$ . *Mater. Res. Bull.* 1980. 15. P. 911-915.
25. Akinochi G., Houenou P., Oyeto S. et al. Etude structurale de  $Tl_4SnSe_4$ . *J. Solid State Chem.* 1991. 93. P. 336-340.
26. Гаджиева А.З., Мардахаев Б.Н., Рустамов П.Г. Синтез и исследование сплавов системы  $Ga_2Se_3-SnSe_2$ . *Уч. зап. Азерб. ун-та. Сер. хим.* 1976. 1. С. 15-20.
27. Allaphini F., Flahaut J., Foureroy P.H. et al. Diagramme de phases du systeme ternaire GaSe-SnSe-Se. Domaine formatain de verres. *Ann. Chim. (France)*. 1981. 6(6). P. 501-514.
28. Гаджиева А.З., Рустамов П.Г., Мардахаев Б.Н. Физико-химическое исследование системы  $In_2Se_3-SnSe_2$ . *Азербайдж. хим. ж.* 1973. 5. С. 138-141.
29. Мозолюк М.Ю. Фазові рівноваги та властивості фаз у системах  $Tl_2X-B^{II}X-D^{IV}X_2$  і  $TlC^{III}X_2-D^{IV}X_2$  ( $B^{II}-Hg, Pb$ ;  $C^{III}-Ga, In$ ;  $D^{IV}-Si, Ge, Sn$ ;  $X-S, Se$ ): автореф. дис. на здобуття наук. ступеня канд. хім. наук: [спец.] 02.00.01 «неорганічна хімія» /, СНУ імені Лесі Українки. Луцьк, 2013.
30. Вильке К.-Т. Выращивание кристаллов. Л.: Недра, 1977. 600 с.
31. Таиров Ю. М. Технология полупроводниковых и диэлектрических материалов. М.: Высш. шк., 1990. 423 с.
32. Цісар О.В. Системи  $Tl_2X-C^{III}X_3-D^{IV}X_2$  ( $C^{III}-Ga, In$ ;  $D^{IV}-Ge, Sn$ ;  $X-S, Se$ ): фазові рівноваги, склоутворення та властивості проміжних фаз: дис... канд. хім. наук: 02.00.01 / СНУ імені Лесі Українки. Луцьк, 2018. 144 с.
33. Babizhetskyy Volodymyr, Levytskyy Volodymyr, Smetana Volodymyr, Wilk-Kozubek Magdalena, Tsisar Oksana, Piskach Lyudmyla, Parasyuk Oleg and Mudring Anja-Verena. New cation-disordered quaternary selenides  $Tl_2Ga_2TtSe_6$  ( $Tt = Ge, Sn$ ). *Z. Naturforsch.* 2020. 75(1-2)b. P. 135-142.
34. Daniel Friedrich, Hye Ryung Byun, Shiqiang Hao, Shane Patel, Christopher Wolverton, Joon Ik Jang, and Mercuri G. Kanatzidis Layered and Cubic Semiconductors  $AGaM Q_4$  ( $A^+ = K^+, Rb^+, Cs^+, Tl^+$ ;  $M^{4+} = Ge^{4+}, Sn^{4+}$ ;  $Q^{2-} = S^{2-}, Se^{2-}$ ) and High Third-Harmonic Generation. *J Am Chem Soc.* 2020. 142(41):17730-17742.
35. Parasyuk O.V., Babizhetskyy V.S., Khyzhun O.Y. et al. Novel quaternary  $TlGaSn_2Se_6$  single crystal as promising material for laser operated infrared nonlinear optical modulators. *Crystals*. 2017. 7(341).
36. Khyzhun O.Y., Parasyuk O.V., Tsisar O.V., Piskach L.V., Myronchuk G.L., Levytskyy V.O., Babizhetskyy V.S. New quaternary thallium indium germanium selenide  $TlInGe_2Se_6$ : Crystal and electronic structure. *Journal of Solid State Chemistry*. 2017. 254. P. 103-108.
37. Davydyuk G.E., Khyzhun O.Y., Reshak A.H., Kamarudin H., Myronchuk G.L., Danylchuk S.P., Fedorchuk A.O., Piskach L.V., Mozolyuk M.Yu., Parasyuk O.V. Photoelectrical properties and the electronic structure of  $Tl_{1-x}In_xSn_xSe_2$  ( $x=0, 0.1, 0.2, 0.25$ ) single crystalline alloys. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2013. 15. P. 6965-6972.
38. 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.Yu.  $Tl_{1-x}In_xSn_xSe_2$  ( $x=0, 0.1, 0.2, 0.25$ ) single-crystalline alloys as promising non-linear optical materials. *J. Mater. Sci: Mater. Electr.* 2013. 24. P. 3555-3563.
39. Махновець Г.В., Мирончук Г.Л., Парасюк О.В. Оптичні властивості кристалів системи  $Tl_{1-x}Ga_xSn_xSe_2$  ( $x=0,05; 0,1$ ). *Науковий вісник Чернівецького університету. Хімія*. 2016. 781. С. 75-79.
40. Парасюк О., Піскач Л., Мирончук Г., Замуруєва О., Махновець Г., Цісар О., Бабіжецький В., Левицький В. Одержання кристалів  $TlGa(In)Se_2$  та вплив катіонного заміщення на їхні фізичні параметри. *Праці наукового товариства ім. Шевченка. Хімічні науки*. 2017. 48. С. 64-74.
41. Tsisar O.V., Piskach L.V., Marushko L.P., Kadykalo E.M., Myronchuk G.L., Makhnovetz A., Denysyuk M., Reshak A.H., El-Naggar A.M., Albassam A.A., Kityk I.V. Optical features of novel semiconducting crystals  $Tl_{1-x}Ga_xSn_xSe_2$  ( $x=0.05; 0.1$ ). *Optik*. 2020. 206. 163572(8).
42. Кажукаускас В., Мирончук Г.Л., Гарбачаускас Р., Парасюк О.В., Савіцкі С., Новосад О.В., Данильчук С.П., Піскач Л.В. Низькотемпературна фотопровідність та термостимульована провідність монокристалів  $Tl_{1-x}In_xSn_xSe_2$ . *Сенсорна електроніка та мікросистемні технології*. 2018. 15(1). С. 53-62.
43. Novosad O., Myronchuk G., Danylchuk S., Zamurueva O., Piskach L., Kityk I., Piasecki M., Tsisar O. Specific Features of Photoconductivity of  $Tl_{1-x}In_xSn_xSe_2$  Monocrystals at Low Temperatures. *Physics and Chemistry of Solid State*. 2019. 20(1). P. 50-55.
44. Махновець Г.В., Мирончук Г.Л., Парасюк О.В. Оптичні властивості кристалів системи  $Tl_{1-x}Ga_xSn_xSe_2$  ( $x=0,05; 0,1$ ). *Науковий вісник Чернівецького університету: Зб. наук. праць.: Хімія*. Чернівці: Чернівецький національний університет, 2016. 781. С. 75-80.
45. Zamurueva O.V., Myronchuk G.L., Ozga K., Szota M., El-Naggar A.M., Albassam A.A., Parasyuk O.V., Piskach L.V., Kityk I.V. Transport phenomena in the single crystals  $Tl_{1-x}In_xGe_xSe_2$  ( $x=0.1, 0.2$ ). *Archives of Metallurgy and Materials*. 2015. 60(3). P. 2025-2028.
46. Myronchuk G.L., Danylchuk S.P., Zamurueva O.V., Piskach L.V., Kityk I.V., Piasecki M.V., Tsisar O.V. Особливості фотопровідність монокристалів  $Tl_{1-x}In_xSn_xSe_2$  при низьких температурах. *Фізика і хімія твердого тіла*. 2019. 20(1). С. 50-55.

## REFERENCES:

- Mozolyuk, M.Yu., Piskach, L.V., Fedorchuk, A.O., Kityk, I.V., Olekseyuk, I. D., Parasyuk, O.V. (2011). Phase diagram of the quasi-binary system  $\text{TlInSe}_2\text{-SnSe}_2$ . *J. Alloys Compds*, 509, 2693-2696 [in English].
- Myronchuk, G.L., Davydyuk, G.E., Parasyuk, O.V., Khyzhun, O.Y., Andrievski, R.A., Fedorchuk, A.O., Danylychuk, S.P., Piskach, L.V., Mozolyuk, M.Yu. (2013). *J. Mater. Sci.: Mater. Electr*, 24, 3555-3563 [in English].
- Abrykosov, N.Kh. Bankyna, V.F. Poretskaia, L.V. Y Dr. (1975). *Poluprovodnykovye Khalkogenidy Y Splavy Na Ykh Osnove [Semiconductor chalcogenides and alloys based on them]*. Moscow: Nauka [in Russian].
- Okamoto, H., Massalski, T.B. Ga-Se (Gallium-Selenium). (1990). *Binary Alloy Phase Diagrams. Materials Park, Ohio: ASM International*, 2, 1852-1854 [in English].
- Okamoto, H. Ga-Se (Gallium-Selenium). *J. Phase Equilib*. 2009. 30. P. 658 [in English].
- Okamoto, H. (1998). In-Se (Indium-Selenium). *J. Phase Equilib*. 19(4). 400 [in English].
- Karakhanova, M.Y. Pashynkyn, A.S. Novoselova, A.V. (1966). O Dyahramme Plavkosty Systemy Olovo-Selen. About the melting diagram of the tin-selenium system. *Neorh. Mater. Yzv. AN SSSR – Inorganic materials Bulletin of the Academy of Sciences of the USSR*. 2(7), 1186–1189 [in Russian].
- Stasova, M.M. Vainshtein, B.K. (1958). Elektronohrafycheskoe Opredelenye Struktury  $\text{Tl}_2\text{Se}$ . Electron diffraction determination of the  $\text{Tl}_2\text{Se}$  structure. *Krystallografiya – Crystallography*, 3(2), 141–147 [in Russian].
- Man, L.I., Parmon, V.S., Imamov, R.M., Avilov, A.S. (1980). The electron diffraction determination on the structure of the tetragonal phase  $\text{Tl}_5\text{Se}_3$ . *Krystallografiya*, 25, 1070-1072 [in English].
- Barchiy, Igor, Tovt, Valeriya, Piasecki, Michal, Fedorchuk Anatolii, Pogodin Artem I., Filep Michal, Stercho Ivanna. (2019).  $\text{Tl}_2\text{Se-TlInSe}_2\text{-Ti}_4\text{P}_2\text{Se}_6$  quasiternary system. *Ukrainskij Khimicheskij Zhurnal*, 85(2), 101-110 [in English].
- Khan, M.Y. (1977). Crystal data for  $\beta\text{-Ga}_2\text{Se}_3$ . *J. Appl. Cryst*, 10, 70-71. [in English].
- Lubbers, D., Leute, V. (1982) The crystal structure of  $\beta\text{-Ga}_2\text{Se}_3$ . *J. Solid State Chem.*, 43(3), 339-345 [in English].
- Medvedeva, Z. Hulyev, T. (1965). Vyrashchivanye Monokrystalov Selenyda Indyia iz Hazovoi Fazy. [Growing indium selenide single crystals from the gas phase]. *Neorh. Mater. Yzv. AN SSSR – Inorganic materials Bulletin of the Academy of Sciences of the USSR*. 1(6). 848 [in Russian].
- Osamura, K., Murakami, J., Tomile, J. (1966). Crystal structures of  $\alpha$ - and  $\beta$ -Indium Selenide,  $\text{In}_2\text{Se}_3$ . *Japan J. Phys. Soc*, 21(9), 1848 [in English].
- Popovic, S., Tonejc, A., Grzeta-Plencovic, B. et al. (1979). Revised and new crystal data for indium selenides. *J. Appl. Cryst*, 12, 416. [in English].
- Pfzner, A., Lutz, H. (1996). Redetermination of the crystal structure of gamma- $\text{In}_2\text{Se}_3$  by twin crystal X-Ray method. *J. Solid State Chem.*, 124, 305 [in English].
- Busch, G., Frohlich, C., Hulliger, F., Steimeier, E. (1961). Struktur, elektrische und thermoelektrische Eigenschaften von  $\text{SnSe}_2$ . *Helv. Phys. Acta*, 34(4), 359–368 [in German].
- Olekseiuk, I.D. Tsisar, O.V. Piskach, L.V. Parasiuk, O.V. (2014). Systema  $\text{Tl}_2\text{Se-Ga}_2\text{Se}_3$  [ $\text{Tl}_2\text{Se-Ga}_2\text{Se}_3$  system]. *Nauk. Visn. Skhidnoievrop. Nats. Un-Tu Im. Lesi Ukrainky – Scientific Bulletin of the Lesia Ukrainka East European National University* 20. 26-28 [in Ukrainian].
- Mucha, I. (2012). Phase diagram for the quasi-binary thallium(I) selenide-indium(III) selenide system. *Thermochim. Acta*, 550, 1-4 [in English].
- Lazarev, V.B. Peresh, E.Yu., Starosta, V.Y. Mudryi, V.V. (1985). Fazovye Ravnovesiya Y Svoistva Soedyneni V Systemakh  $\text{Tl}_2\text{S(Se)-SnS}_2(\text{Se}_2)$ . Phase equilibria and properties of compounds in  $\text{Tl}_2\text{S(Se)-SnS}_2(\text{Se}_2)$  systems. *Zhurn. Neorh. Khymyy – Journal of Inorganic Chemistry*, 30(6), 1502-1506 [in Russian].
- Delgado, G.E., Mora, A.J., Perez, F.V., Gonzalez, J. (2007). Growth and crystal structure of the layered compound  $\text{TlGaSe}_2$ . *Cryst. Res. Technol*, 42, 663-666 [in English].
- Range, K.J., Mahlberg, G., Obenland, S. (1977) Hochdruckphasen von  $\text{TlAlSe}_2$  und  $\text{TlGaSe}_2$  mit  $\text{TlSe}$ -Struktur. *Z. Naturforsch*, 32, 1354-1355 [in German].
- Mueller, D., Eulenberger, G., Hahn, H. (1973). Über ternäre Thalliumchalkogenide mit Thalliumselenidstruktur. *Z. Anorg. Allg. Chem.* 398. S. 207-220 [in German].
- Jaulmes, S., Houenou, P. (1980). Structure cristalline du seleniure d'étain(IV) et de thallium(I):  $\text{Tl}_2\text{SnSe}_3$ . *Mater. Res. Bull.*, 15, 911-915 [in French].
- Akinocho, G., Houenou, P., Oyetola, S. et al. (1991). Etude structurale de  $\text{Tl}_4\text{SnSe}_4$ . *J. Solid State Chem.*, 93, 336-340 [in French].
- Hadzhyeva, A.Z. Mardakhaev, B.N. Rustamov P.H. (1976). Syntez i Issledovaniya Splavov Systemy  $\text{Ga}_2\text{Se}_3\text{-SnSe}_2$ . [Synthesis and studies of  $\text{Ga}_2\text{Se}_3\text{-SnSe}_2$  alloys]. *Uch. Zap. Azerb. Un-Ta. Ser. Khym – Scientific notes of the University of Azerbaijan Chemistry series*, 1, 15-20 [in Russian].
- Allaphini, F., Flahaut, J. Foureroy, P.H. et al. (1981). Diagramme de phases du systeme ternaire  $\text{GaSe-SnSe-Se}$ . Domaine formatain de verres. *Ann. Chim. (France)*, 6(6), 501-514 [in French].



28. Hadzhyeva, A.Z. Rustamov, P.H. Mardakhaev, B.N. (1973). Fyzyko-Khymycheskoe Yssledovanye Systemy In<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>–SnSe<sub>2</sub>. [Physicochemical investigation of the In<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> – SnSe<sub>2</sub> system]. *Azerbaijan Chemical Journal Azerbaidzh. Khym. Zh.*, 5, 138-141 [in Russian].
29. Mozoliuk, M. Yu. Fazovi rivnovahy ta vlastyvoli faz u systemakh Tl<sub>2</sub>X–B<sup>II</sup>X–D<sup>IV</sup>X<sub>2</sub> i TIC<sup>III</sup>X<sub>2</sub>–D<sup>IV</sup>X<sub>2</sub> (B<sup>II</sup>–Hg, Pb; C<sup>III</sup>–Ga, In; D<sup>IV</sup>–Si, Ge, Sn; X–S, Se). [Phase equilibria and properties of phases in the systems Tl<sub>2</sub>X – B<sup>II</sup>X – D<sup>IV</sup>X<sub>2</sub> and TIC<sup>III</sup>X<sub>2</sub> – D<sup>IV</sup>X<sub>2</sub> (B<sup>II</sup> – Hg, Pb; C<sup>III</sup> – Ga, In; D<sup>IV</sup> – Si, Ge, Sn; X – S, Se)]. *Candidate thesis*. SNU imeni Lesi Ukrainky. Lutsk, 2013 [in Ukrainian].
30. Vylke, K.-T. (1977). *Vyrashchivanye krystallov. [Growing crystals]*. Leningrad: Nedra [in Russian].
31. Tayrov, Yu. M. (1990) *Tekhnolohiya poluprovodnykovykh y dyelektrycheskykh materyalov. [Semiconductor and dielectric material technology]*. Moscow: Vyssh. shk. 423 [in Russian].
32. Tsisar, O.V. (2018). Systemy Tl<sub>2</sub>X–C<sup>III</sup>X<sub>3</sub>–D<sup>IV</sup>X<sub>2</sub> (C<sup>III</sup> – Ga, In; D<sup>IV</sup> – Ge, Sn; X – S, Se): fazovi rivnovahy, skloutvorennia ta vlastyvoli promizhnykh faz. *Candidate thesis*. SNU imeni Lesi Ukrainky. Lutsk, 144 [in Ukrainian].
33. Babizhetskyy Volodymyr, Levytskyy Volodymyr, Smetana Volodymyr, Wilk-Kozubek Magdalena, Tsisar Oksana, Piskach Lyudmyla, Parasyuk Oleg and Mudring Anja-Verena. (2020). New cation-disordered quaternary selenides Tl<sub>2</sub>Ga<sub>x</sub>TlSe<sub>6</sub> (Tl = Ge, Sn). *Z. Naturforsch.* 75(1–2)b. 135-142 [in English].
34. Daniel Friedrich, Hye Ryung Byun, Shiqiang Hao, Shane Patel, Christopher Wolverton, Joon Ik Jang, and Mercuri G. Kanatzidis Layered and Cubic Semiconductors (2020). *AGAMQ<sub>4</sub>* (A<sup>+</sup> = K<sup>+</sup>, Rb<sup>+</sup>, Cs<sup>+</sup>, Tl<sup>+</sup>; M<sup>4+</sup> = Ge<sup>4+</sup>, Sn<sup>4+</sup>; Q<sup>2-</sup> = S<sup>2-</sup>, Se<sup>2-</sup>) and High Third-Harmonic Generation. *J Am Chem Soc.* 142(41):17730-17742 [in English].
35. Parasyuk, O.V., Babizhetskyy, V.S., Khyzhun, O.Y. et al. (2017). Novel quaternary TlGaSn<sub>2</sub>Se<sub>6</sub> single crystal as promising material for laser operated infrared nonlinear optical modulators. *Crystals.* 7(341). [in English].
36. Khyzhun, O.Y., Parasyuk, O.V., Tsisar, O.V., Piskach, L.V., Myronchuk G.L., Levytskyy V.O., Babizhetskyy V.S. (2017). New quaternary thallium indium germanium selenide TlInGe<sub>2</sub>Se<sub>6</sub>: Crystal and electronic structure. *Journal of Solid State Chemistry*, 254, 103-108 [in English].
37. Davydyuk, G.E., Khyzhun, O.Y., Reshak, A.H., Kamarudin, H., Myronchuk, G.L., Danylchuk, S.P., Fedorchuk, A.O., Piskach, L.V., Mozolyuk, M.Yu., Parasyuk, O.V. (2013). Photoelectrical properties and the electronic structure of Tl<sub>1-x</sub>In<sub>x</sub>Sn<sub>x</sub>Se<sub>2</sub> (x=0, 0.1, 0.2, 0.25) single crystalline alloys. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 15, 6965-6972 [in English].
38. 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.Yu. (2013). Tl<sub>1-x</sub>In<sub>x</sub>Sn<sub>x</sub>Se<sub>2</sub> (x=0, 0.1, 0.2, 0.25) single-crystalline alloys as promising non-linear optical materials. *J. Mater. Sci: Mater. Electr.*, 24, 3555-3563 [in English].
39. Makhnovets, H.V., Myronchuk, H.L., Parasiuk, O.V. Optychni vlastyvoli krystaliv systemy Tl<sub>1-x</sub>Ga<sub>1-x</sub>Sn<sub>x</sub>Se<sub>2</sub> (x=0,05; 0,1) [Optical properties of crystals of the Tl1 xGa1-xSnxSe2 system (x=0.05; 0.1)]. *Chemistry. Naukovyi visnyk Chernivetskoho universytetu. Khimiia – Scientific Bulletin of Chernivtsi University.* 781. 75-79 [in Ukrainian].
40. Parasiuk, O., Piskach, L., Myronchuk, H., Zamurueva, O., Makhnovets, H., Tsisar, O., Babizhetskyi, V., Levytskyi, V. (2017) Oderzhannia krystaliv TlGa(In)Se<sub>2</sub> ta vplyv kationnoho zamishchennia na yikhni fizychni parametry. Obtaining TlGa(In)Se<sub>2</sub> crystals and the effect of cationic substitution on their physical parameters. *Pratsi naukovohto tovarystva im. Shevchenka. Khimichni nauky. Proceedings of the Scientific Society. Shevchenko. Chemical sciences.* 48, 64-74 [in Ukrainian].
41. Tsisar, O.V., Piskach, L.V., Marushko, L.P., Kadykalo, E.M., Myronchuk, G.L., Makhnovetz, A., Denysyuk, M., Reshakd, A.H., El-Naggar, A.M., Albassamg, A.A., Kityk, I.V. (2020). Optical features of novel semiconducting crystals Tl<sub>1-x</sub>Ga<sub>1-x</sub>Sn<sub>x</sub>Se<sub>2</sub> (x=0.05; 0.1). *Optik.* 206. 163572(8). [in English].
42. Kazhukauskas, V., Myronchuk, H.L., Harbachauskas, R., Parasiuk, O.V., Savitski, S., Novosad, O.V., Danylchuk, S.P., Piskach, L.V. (2018). Nyzkotemperaturna fotoprovodnist ta termostymulovana provodnist monokrystaliv Tl<sub>1-x</sub>In<sub>1-x</sub>Sn<sub>x</sub>Se<sub>2</sub>. Low-temperature photoconductivity and thermally stimulated conductivity of Tl1 xIn1 xSnxSe2 single crystals. *Sensorna elektronika ta mikrosystemni tekhnolohii – Sensor electronics and microsystem technologies.* 15(1). 53-62 [in Ukrainian].
43. Novosad, O., Myronchuk, G., Danylchuk, S., Zamurueva, O., Piskach, L., Kityk, I., Piasecki, M., Tsisar, O. (2019). Specific Features of Photoconductivity of Tl<sub>1-x</sub>In<sub>1-x</sub>Sn<sub>x</sub>Se<sub>2</sub> Monocrystals at Low Temperatures. *Physics and Chemistry of Solid State.*, 20(1), 50-55 [in English].
44. Makhnovets, H.V., Myronchuk, H.L., Parasiuk, O.V. (2016). Optychni vlastyvoli krystaliv systemy Tl<sub>1-x</sub>Ga<sub>1-x</sub>Sn<sub>x</sub>Se<sub>2</sub> (x=0,05; 0,1) [Optical properties of crystals of the Tl1-xGa1-xSnxSe2 system (x = 0.05; 0.1)]. *Scientific Bulletin of Chernivtsi University: Coll. Science. works: Chemistry. – Naukovyi visnyk Chernivetskoho universytetu: Zb. nauk. prats.: Khimiia.* Chernivtsi: Chernivetskyi natsionalnyi universytet, 781, 75-80 [in Ukrainian].
45. Zamurueva, O.V., Myronchuk, G.L., Ozga, K., Szota, M., El-Naggar, A.M., Albassam, A.A., Parasyuk, O.V., Piskachm L.V., Kitykm I.V. (2015). Transport phenomena in the single crystals Tl<sub>1-x</sub>In<sub>1-x</sub>Ge<sub>x</sub>Se<sub>2</sub> (x=0.1, 0.2). *Archives of Metallurgy and Materials.* 60(3), 2025-2028 [in English].
46. Myronchuk, G.L., Danylchuk, S.P., Zamurueva, O.V., Piskach, L.V., Kityk, I.V., Piasecki, M.V., Tsisar, O.V. (2019). Specific Features of Photoconductivity of Tl<sub>1-x</sub>In<sub>1-x</sub>Sn<sub>x</sub>Se<sub>2</sub> Monocrystals at Low Temperatures. *Fizyka i khimiia tverdoho tila.* 20(1), 50-55 [in English].