

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 синтектичною 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 $L \leftrightarrow Tl_2Se +$

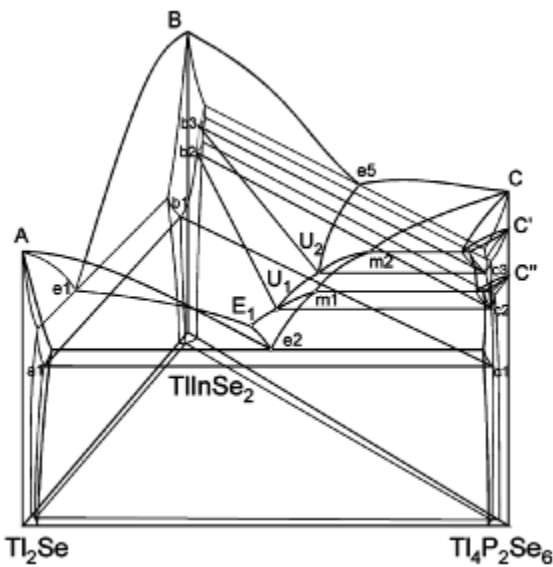


Рис. 1. Просторова діаграма стану квазіпотрійної системи $Tl_2Se-TlInSe_2-Tl_4P_2Se_6$.

$ltmTl_4P_2Se_6$ ($e2 - 610$ 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: $L + mtmTl_4P_2Se_6 \leftrightarrow ltmTl_4P_2Se_6$ ($m1-U1$, 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).

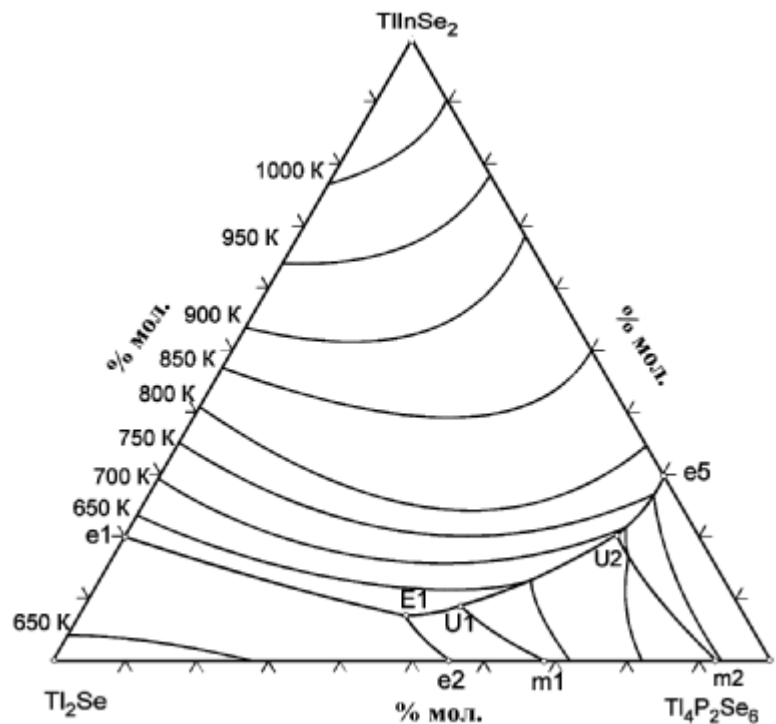


Рис. 2. Проекція поверхні ліквідусу на концентраційний трикутник квазіпотрійної системи $Tl_2Se-TlInSe_2-Tl_4P_2Se_6$.

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

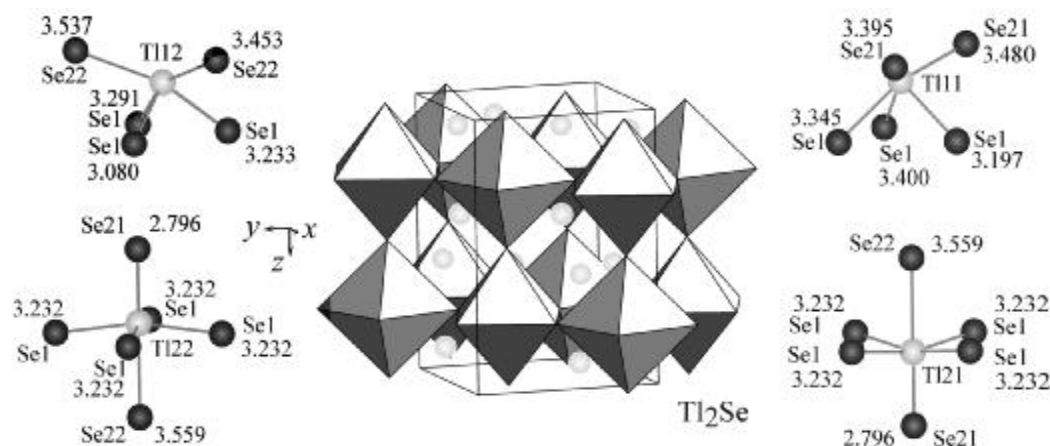


Рис. 3. Укладання октаедрів $[TlSe_6]$, координаційне оточення атомів талію у структурі сполуки Tl_2Se та міжатомні відстані $Tl-Se$ [23].

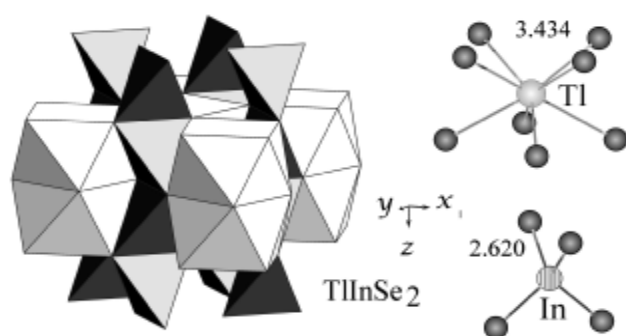


Рис. 4. Укладання тетраедрів $[InSe_4]$, тетрагональних антипризм $[TlSe_8]$ у структурі сполуки $TlInSe_2$ та міжатомні відстані $Tl-Se$, $In-Se$ [20].

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 $[InSe_4]^{5-}$.

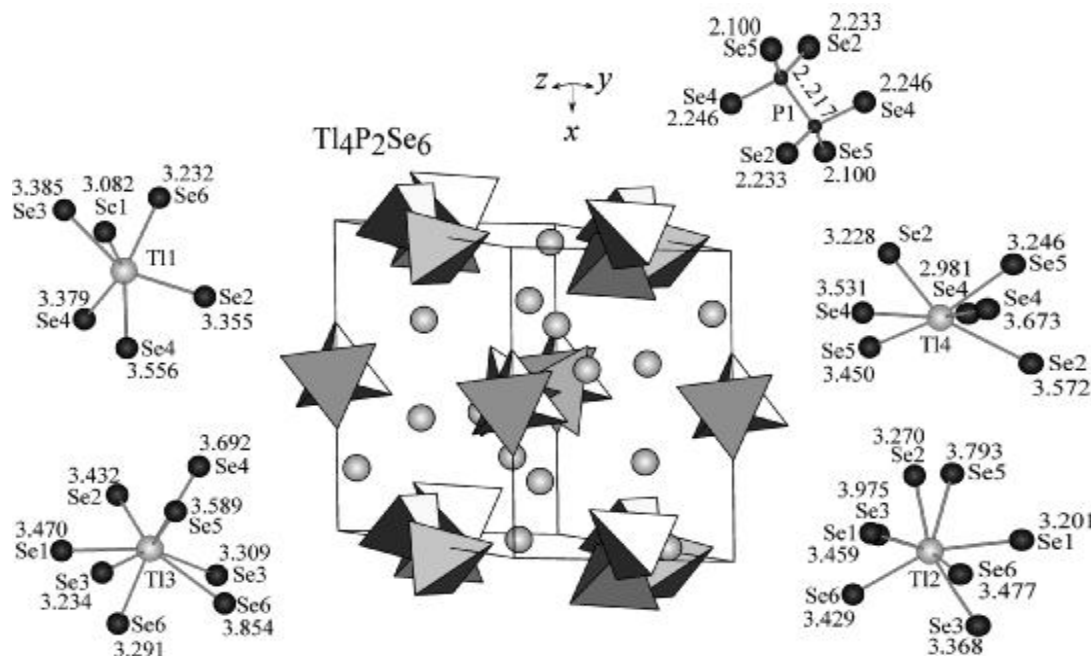


Рис. 5. Укладання зрощених тетраедрів аніонної групи $[P_2Se_6]^{4-}$ у структурі сполуки $Tl_4P_2Se_6$ та міжатомні відстані Tl–Se [24].

Кристалічна структура $Tl_4P_2Se_6$ формується атомами аніонної групи $[P_2Se_6]^{4-}$, між якими у тетраедричних пустотах 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
$(Tl_4P_2Se_6)_{0.95}(Tl_2Se)_{0.05}$	$Tl_{3900}[P_2Se_6]_{950}[I]_{100} \leftrightarrow Tl_{3900}P_{1900}Se_{5700}[I]_{100}$
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 $TlInSe_2$	$Tl_{500}In_{500}Se_{1000}$
$(TlInSe)_{0.95}(Tl_2Se)_{0.05}$	$Tl_{525}In_{475}Se_{975}[I]_{25}$

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 $Tl_{525}In_{475}Se_{975}[I]_{25}$. 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 $Tl_{3900}P_{1900}Se_{5700}[I]_{100}$, 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 K), 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 K), $U2 -$ 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 K). 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 point: 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., Maisonnette 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., Maisonnewe 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 $\beta-In_4(P_2Se_6)_3$ // *Inorg. Mater.* -1991. -**27**. -P. 2141–2144.
 16. Товт В.О., Барчий І.Є., П'ясецькі М. та ін. Триангуляція квазіпотрійної системи $Tl_2Se-In_2Se_3-P_2Se_4$ // *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 $Tl_2S-Tl_2Se-Tl_5Se_2I$ // *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 $TlInSe_2-Tl_4P_2Se_6$ // *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 $TlInSe_2-TlInP_2Se_6$ 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: 0.1039/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