

ВИРОЩУВАННЯ МОНОКРИСТАЛІВ ТА УТОЧНЕННЯ КРИСТАЛІЧНОЇ СТРУКТУРИ Cu_3SbSe_3

О. Й. Чорба¹, М. Й. Філеп^{1,2*}, А. І. Погодін¹, Т. О. Малаховська¹, М. Ю. Сабов^{1,2}

¹Ужгородський національний університет, кафедра неорганічної хімії, вул. Підгірна, 46, Ужгород 88000, Україна;

²Закарпатський угорський інститут імені Ференца Ракоці II, кафедра біології та хімії, пл. Кошута, 6, Берегово 90202, Україна.
e-mail: mfilep23@gmail.com

Вперше здійснено успішне вирощування монокристала тернарного селеніду Cu_3SbSe_3 з інконгруентним характером плавлення методом спрямованої кристалізації. Одержаний монокристал досліджено диференційно-термічним та рентгенівським фазовим аналізами. Використовуючи повнопрофільний метод Рітвельда, здійснено уточнення кристалічної структури. Встановлено, що Cu_3SbSe_3 володіє каркасною структурою та кристалізується в орторомбічній сингонії, ПГ Pnma з параметрами ґратки $a = 7.9668 \text{ \AA}$, $b = 10.65870 \text{ \AA}$, $c = 6.8207 \text{ \AA}$, $Z = 4$.

Ключові слова: селеніди, монокристали, кристалічна структура.

ВСТУП. Технологія термоелектричних перетворювачів, що ґрунтується на ефектах Пельтьє та Зеебека, забезпечує зворотній процес перетворення теплової та електричної енергій [1–3]. Це відкриває перспективи створення як термоелектричних охолоджувачів, так і термоелектричних генераторів. Термоелектрична генерація електричного струму дає можливість для рекуперації відпрацьованого тепла, результатом чого є заощадження викопних енергоносіїв та зменшення викидів CO_2 . Сучасні термоелектричні пристрої вже знайшли обмежене використання, а ширше впровадження цієї технології стримується через низьку ефективність сучасних термоелектричних

пристроїв та екологічність використаних термоелектричних матеріалів [2, 3].

Наразі комерційне поширення отримали термоелектричні перетворювачі на основі бінарних телуридів важких металів (PbTe , Bi_2Te_3) та твердих розчинів на їхній основі ($\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$, $\text{PbTe}_{1-x}\text{Se}_x$, $\text{Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Te}_3$, $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x$) [1–5]. Добротність зазначених об'ємних телур-вмісних термоелектричних матеріалів знаходиться на рівні $ZT = 1.3 \div 1.5$ [6]. Вищі значення ZT отримують за рахунок використання наноструктурованих матеріалів, що помітно здорожчує процес їхнього отримання. Тому науковці активно проводять дослідження нових складних сполук – інтерметалідів,

халькогенідів, силіцидів, оксидів [4, 5] як перспективних термоелектричних матеріалів. Найбільш дослідженим класом термоелектричних матеріалів є складні халькогеніди. Останнім часом активно проводять дослідження купрум-вмісних халькогенідів, що охоплюють як бінарні (Cu_2S , Cu_2Se) [7, 8], так і складніші фази ($\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$, CuGaTe_2 , $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$) [6, 7].

Ефективність процесу термоелектричного перетворення характеризують безрозмірною величиною добротності $ZT = S^2 \times \sigma \times T / \kappa_{\text{зар}}$, що враховує такі транспортні властивості матеріалу, як коефіцієнт Зеебека (S), електропровідність (σ) та загальну теплопровідність ($\kappa_{\text{зар}}$), яка є сумою електронної ($\kappa_{\text{ел}}$) та фононної ($\kappa_{\text{фон}}$) складової теплопровідності. Оскільки величини S , σ та $\kappa_{\text{ел}}$ визначаються зонною структурою матеріалу і вони є взаємопов'язаними між собою [6], то одним із сучасних напрямів досліджень термоелектричних матеріалів є пошук матеріалів із низькими значеннями фононної теплопровідності $\kappa_{\text{фон}}$.

Нещодавно було повідомлено про високу термоелектричну ефективність бінарного Cu_{2-x}Se , що володіє високими значеннями ZT та низькими $\kappa_{\text{фон}}$ [9,10]. На основі Cu_{2-x}Se реалізують значну кількість квазібінарних перерізів, які характеризують утворенням тернарних сполук. У потрійній системі Cu-Sb-Se повідомляють про існування трьох фаз CuSbSe_2 , Cu_3SbSe_3 та Cu_3SbSe_4 . Серед цих сполук найнижчу теплопровідність має фаза Cu_3SbSe_3 (0.33 Вт/мК) [11]. Дослідження електрофізичних параметрів Cu_3SbSe_3 здійснювали на полікристалічних (пресованих) та нанокристалічних зразках, про одержання об'ємних монокристалів не було повідомлень. З огляду на сказане,

метою цієї роботи є отримання об'ємного монокристалічного зразка Cu_3SbSe_3 .

ЕКСПЕРИМЕНТ І ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ. Квазібінарну систему $\text{Cu}_2\text{Se-Sb}_2\text{Se}_3$ досліджували не одноразово [12]. Cu_3SbSe_3 формується у системі $\text{Cu}_2\text{Se-Sb}_2\text{Se}_3$ за перитектичною реакцією $L + \beta\text{-Cu}_2\text{Se} \leftrightarrow \text{Cu}_3\text{SbSe}_3$ при 535°C [12] та володіє вузькою областю гомогенності. Cu_3SbSe_3 кристалізується у орторомбічній сингонії, ПГ Pnma з параметрами ґратки $a = 8.099 \text{ \AA}$, $b = 10.672 \text{ \AA}$, $c = 6.936 \text{ \AA}$, $Z = 4$ [13]. Враховуючи, що купрум (I) селенід є фазою змінного складу, то синтез Cu_3SbSe_3 вирішено здійснити з елементарних компонентів. Синтез полікристалічного сплаву Cu_3SbSe_3 здійснювали з використанням високочистих (не менше 99.999%) Cu , Sb та Se , взятих у стехіометричних кількостях. Синтез проводили у вакуумованих (0.13 Па) кварцових ампулах однотемпературним двостадійним процесом. Температурну витримку за 400°C протягом 4 годин було проведено для попередження різкого зростання тиску у системі із-за парів селену. Максимальна температура синтезу становила 1150°C (витримка 8 год). Гомогенізацію сплаву проводили за температури 250°C упродовж 168 годин. Одержаний сплав ідентифікували методом рентгенівського фазового (РФА, дифрактометр Proto AXRD Benchtop, гібридний детектор DECTRIS MYTHEN2 R 1D, геометрія зйомки – Бреґг – Брентано $\theta/2\theta$, випромінювання $\text{CuK}\alpha$, Ni -фільтр, $\Delta 2\theta = 0.0199^\circ$ при експозиції 0.5 та 1 с) та диференційного термічного аналізів (ДТА, термопара типу К, швидкість нагріву $12^\circ\text{C}/\text{хв}$, еталон Al_2O_3). Фазовий аналіз одержаного сплаву не виявив рефлексів вихідних компонентів та інших фаз, що вказує на

повноту проходження синтезу. Результати термічного аналізу добре узгоджуються з літературними даними.

Вирощування монокристалу Cu_3SbSe_3 проводили з використанням методу спрямованої кристалізації у вертикальній двозонній печі з розчину-розплаву у вакуумованих (0.13 Па) конічних кварцових ампулах. Процес росту здійснювали у двозонній печі опору. Температура зони розплаву становила 580°C , а зони відпалу – 355°C . Формування монокристалічного зародку у конусоподібній частині ампули проходило протягом 48 год. Швидкість переміщення фронту кристалізації становила 0.8 мм/год. Відпал монокристалу Cu_3SbSe_3 здійснювали за вище вказаної температури протягом 72 год. Швидкість охолодження до кімнатної температури складала $10^\circ\text{C}/\text{год}$. У результаті було одержано монокристал темно-сірого кольору з металевим блиском, без дефектів, довжиною ~ 40 мм та діаметром 12 мм (Рис. 1).



Рис. 1. Загальний вигляд монокристалу Cu_3SbSe_3

Fig. 1. General appearance of a single crystal Cu_3SbSe_3 .

Зразок одержаного монокристалу Cu_3SbSe_3 було досліджено методом ДТА. Крива нагріву містить один ендотермічний

ефект за 530°C , що відповідає процесу перитектичного розкладання Cu_3SbSe_3 . Ефект, що відповідає плавленню всіх компонентів у контейнері, не зафіксовано. Однак він є чітко помітним на кривій охолодження за 712°C . Екзотермічний ефект кристалізації Cu_3SbSe_3 (503°C) є чітким та різким, його спостерігають із переохолодженням $\Delta T = 27^\circ\text{C}$ (Рис. 2).

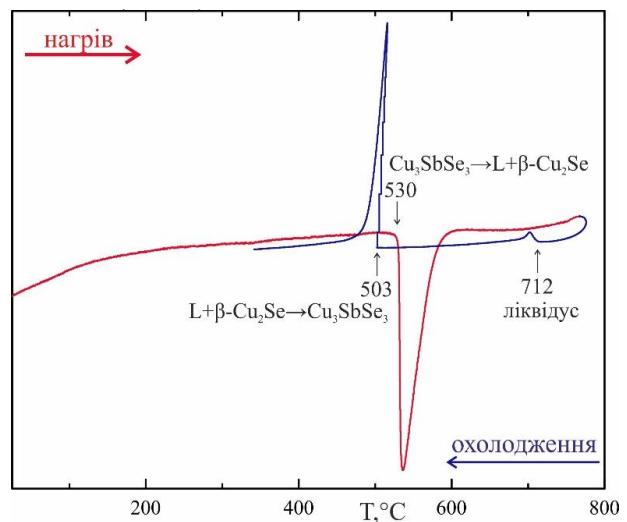


Рис. 2. Термограма монокристалу Cu_3SbSe_3
Fig. 2. Thermogram of a single crystal Cu_3SbSe_3 .

Для підтвердження монокристалічності одержаного зразка Cu_3SbSe_3 здійснено дослідження методом РФА поверхні природнього сколу (Рис. 3). На дифрактограмі спостерігаємо два чіткі рефлекси, що відповідають площинам (200) та (400) за кутів 22.27° та 45.42° відповідно. Наявність низькоінтенсивних рефлексів зумовлено тим, що для дослідження обрано природній скол, який не володіє досконалою спайністю, а додаткову орієнтацію кристалу не проводили.

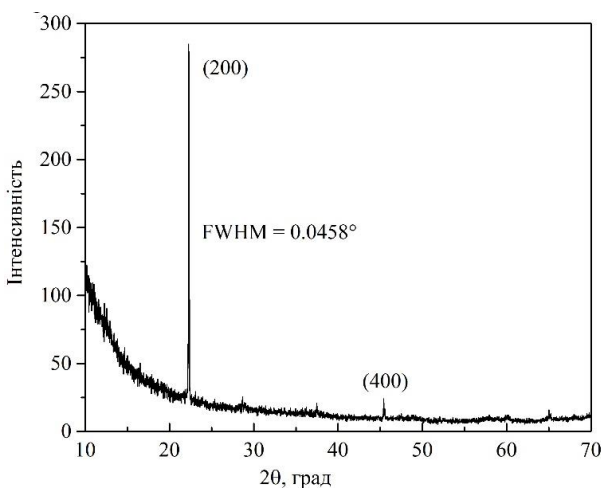


Рис.3. Дифрактограма природньої грані Cu_3SbSe_3
 Fig. 3. A diffractogram of a natural face Cu_3SbSe_3

Кристалічну структуру одержаного монокристала Cu_3SbSe_3 досліджено рентгеноструктурним аналізом із використанням повнопрофільного методу Рітвельда [14] (Рис. 4). Розрахунок та уточнення моделі проводили з використанням програми EXPO2014 [15], а візуалізацію – за допомогою програми VESTA 3.5.7 [16].

Для уточнення кристалічної структури Cu_3SbSe_3 як структурну модель використано відому структуру Cu_3SbSe_3 [13]. У результаті уточнення спостерігаємо хороше узгодження експериментальної та розрахованої дифрактограм (Рис. 4), на що вказує параметр результуючої кривої $R_{wp} = 4.84\%$. Тернарний селенід Cu_3SbSe_3 кристалізується у ПГ $R\bar{3}m$ з параметрами ґратки $a = 7.9668 \text{ \AA}$, $b = 10.65870 \text{ \AA}$, $c = 6.8207 \text{ \AA}$, $Z = 4$ (Рис. 5). Структурні параметри сполуки Cu_3SbSe_3 представлено у табл. 1.

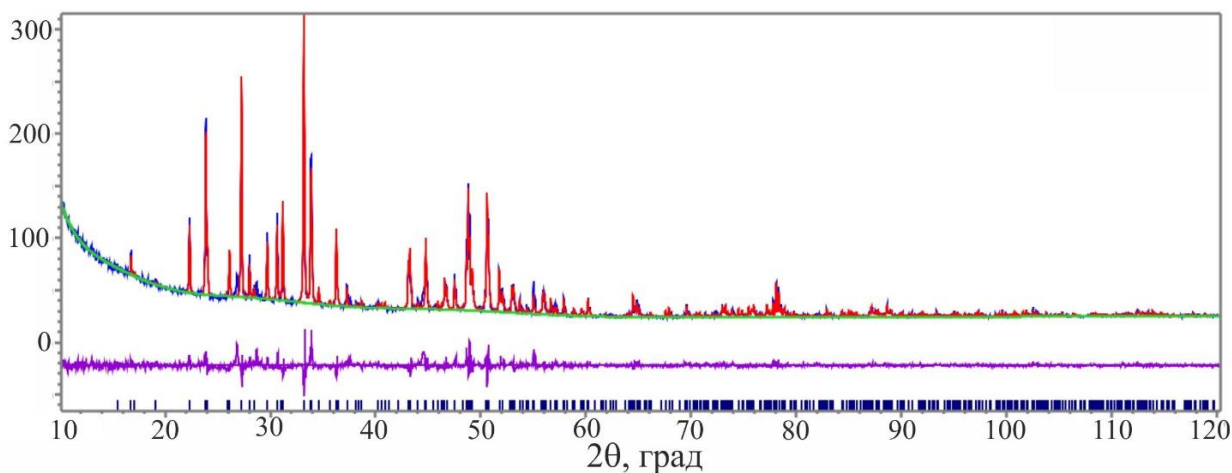


Рис. 4. Експериментальна (синя лінія), розрахована (червона лінія) та різницева (фіолетова) дифрактограми монокристала Cu_3SbSe_3
 Fig. 4. Experimental (blue line), calculated (red line) and difference (purple) diffraction patterns of a single crystal Cu_3SbSe_3

Таблиця 1.

Уточнені структурні дані (позиції Вайкоффа, координати атомів, анізотропні теплові параметри (B_{iso}) та коефіцієнт заповнення позицій (КЗП), фіксовані дані позначено *) сполуки Cu_3SbSe_3

Table 1.

Refined structural data (Wyckoff positions, atomic coordinates, anisotropic thermal parameters (B_{iso}) and position filling factor, fixed data is marked*) compounds Cu_3SbSe_3 .

Атом	Позиція Вайкоффа	Координати атомів			B_{iso} (Å ²)	КЗП
		x	y	z		
Sb	4c	0.2511	0.2500	0.1068	0.500*	1.000
Cu1	8d	0.0967	0.0467	0.2450	3.219	1.000
Cu2	4c	0.1962	0.2500	0.4219	3.339	1.000
Se1	4c	0.0051	0.2500	0.1405	0.960	1.000
Se2	8d	0.1595	0.0670	0.6557	0.500*	1.000

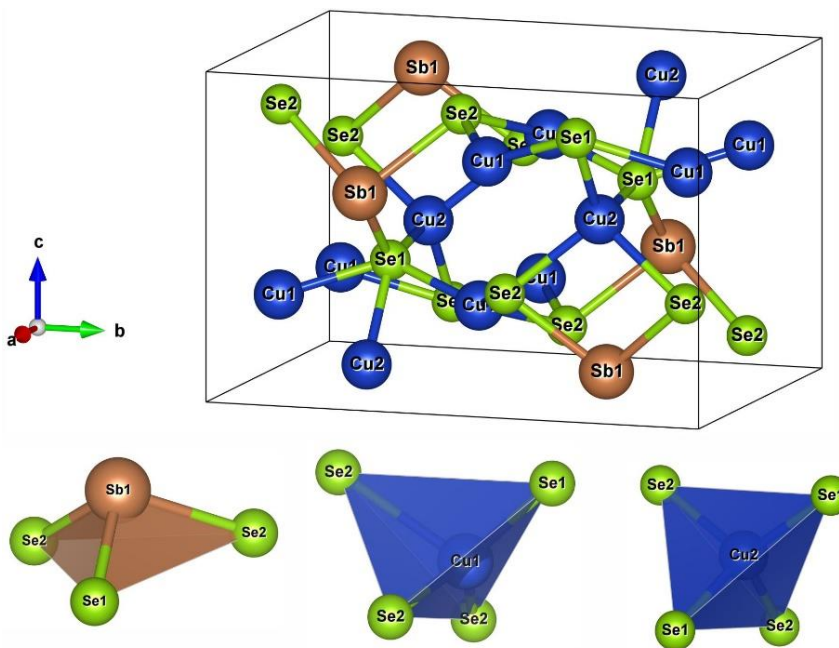


Рис. 5. Елементарна комірка та координаційні поліедри у структурі Cu_3SbSe_3
 Fig. 5. Unit cell and coordination polyhedra in the structure Cu_3SbSe_3 .

У структурі Cu_3SbSe_3 існує декілька координаційних поліедрів (Рис. 5). Так, атом Sb координований трьома атомами Se та формує деформовану тригональну піраміду (Табл. 2). Піраміди $[\text{SbSe}_3]$ орієнтуються у елементарній комірці у двох протилежних напрямках вздовж осі a. Обидва атоми купруму Cu1 і Cu2, що займають різні кристалографічні позиції, є тетраедрично координовані атомами селену. Координаційний

тетраедр $[\text{CuSe}_4]$ навколо атома Cu1 є більш деформованим порівняно з Cu2-вмісним тетраедром. Причиною цього є значне зміщення атома Cu1 до однієї з граней тетраедра (Se1Se2Se2). Це зміщення відображається як у різних довжинах зв'язків у межах тетраедра $[\text{CuSe}_4]$, так і у зменшенні значень ефективного координаційного числа (Табл. 2). Координаційний тетраедр $[\text{CuSe}_4]$ навколо атома Cu2 є симетрично деформованим.

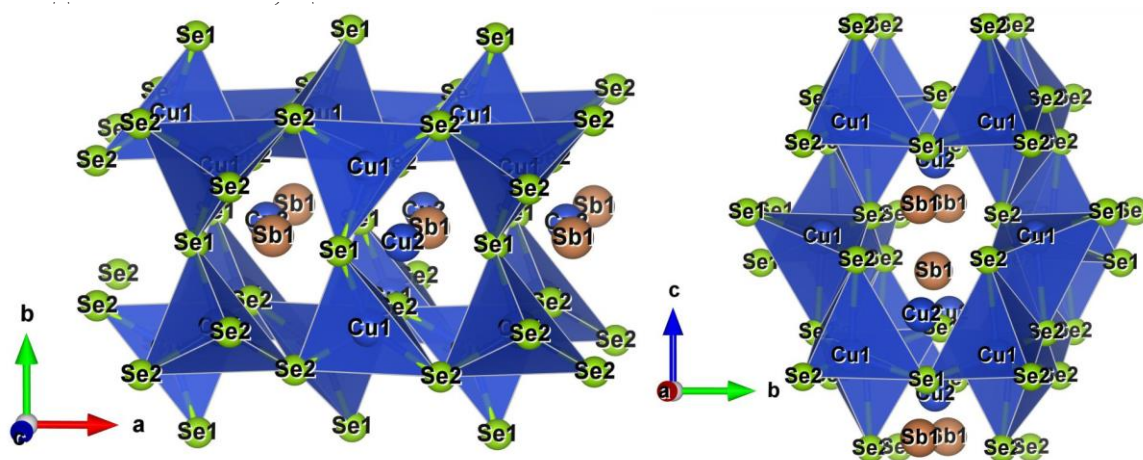
Таблиця 2.

Довжини зв'язків та типи координаційних поліедрів у структурі Cu_3SbSe_3

Table 2.

Bond lengths and types of coordination polyhedra in the structure Cu_3SbSe_3 .

Деякі довжини зв'язків (Å)	Координаційний поліедр	Ефективне координаційне число
Sb1–Se1	Тригональна піраміда	2.994
Sb1–Se2×2		
Cu1–Se1	Тетраедр	3.236
Cu1–Se2		
Cu1–Se2		
Cu1–Se2		
Cu1–Se1×2	Тетраедр	3.976
Cu2–Se2×2		

Рис.6. Тривимірний каркас, утворений поліедрами ${}^3_{\infty}[\text{CuSe}_{4/3}]$ у структурі Cu_3SbSe_3 Fig. 6. The three-dimensional framework is formed by polyhedra ${}^3_{\infty}[\text{CuSe}_{4/3}]$ in the structure Cu_3SbSe_3 .

Структура Cu_3SbSe_3 формується на основі тривимірного каркасу з тетраєдрів $[\text{CuSe}_4]$, координованих навколо атома Cu1 (Рис. 6). У результаті в структурі Cu_3SbSe_3 утворюються канали вздовж осей a та c , що займають атоми Sb та Cu2 .

Полієдри $[\text{SbSe}_3]$ безпосередньо не сполучені між собою. Вони є частиною ланцюжків, що утворені чергуванням груп $[\text{SbSe}_3]$ та тетраєдрів $[\text{CuSe}_4]$ на основі атома Cu2 . Кожен такий ланцюжок розміщений в окремому каналі.

ВИСНОВКИ. Методом спрямованої кристалізації з розчину-розплаву вирошено об'ємний монокристал тернарного селеніду Cu_3SbSe_3 довжиною ~ 40 мм та діаметром 12 мм. Розроблено близькі до оптимальних технологічні умови росту якісних монокристалічних зразків Cu_3SbSe_3 . Здійснено уточнення кристалічної структури Cu_3SbSe_3 повнопрофільним методом Рітвельда. Встановлено, що Cu_3SbSe_3 володіє каркасною структурою та кристалізується у орторомбічній сингонії, ПГ Pnma з параметрами ґратки $a = 7.9668 \text{ \AA}$, $b = 10.65870 \text{ \AA}$, $c = 6.8207 \text{ \AA}$, $Z = 4$.



Дослідження здійснені в рамках науково-дослідного проекту, які фінансуються в межах фонду державного бюджету «Ефективні екологічно безпечні термоелектричні матеріали в багатокомпонентних селенідних системах», державний реєстраційний номер: 0120U102245.

CRYSTALS GROWTH AND REFINEMENT OF THE Cu_3SbSe_3 CRYSTAL STRUCTURE

O.J. Chorba¹, M.J. Filep^{1,2*}, A.I. Pogodin¹, T.O. Malakhovska¹, M.Yu. Sabov^{1,2}

¹*Uzhhorod National University, 46 Pidgirna Street, 88000 Uzhhorod, Ukraine*
²*Ferenc Rákóczi II Transcarpathian Hungarian College of Higher Education, 6 Kossuth Sq., 90200 Beregovo, Ukraine*
e-mail: mfilep23@gmail.com

The technology of thermoelectric converters, based on the Peltier and Seebeck effects, provides a reversible process of converting thermal and electrical energy. This opens up prospects for the creation of both thermoelectric coolers and thermoelectric generators. The most widely studied class of thermoelectric materials are complex chalcogenides. In recent years, copper-containing chalcogenides have been actively researched as new highly effective and ecologically friendly thermoelectric materials. The Cu-Sb-Se ternary system are characterized by the existence of three phases CuSbSe_2 , Cu_3SbSe_3 and Cu_3SbSe_4 . Among these compounds, the Cu_3SbSe_3 phase is characterized by the lowest thermal conductivity.

The synthesis of the Cu_3SbSe_3 polycrystalline alloy was carried out using high purity elementally components. The synthesis was carried out in vacuumed quartz ampoules by a one-temperature, two-stage process. Taking into account the incongruent melting of Cu_3SbSe_3 , the single crystal growth was carried out by the method of vertical zone crystallization from a solution-melt in vacuumed conical quartz ampoules. As a result, the grown single

crystal was dark gray color with metallic luster, without defects with length ~ 40 mm and diameter 12 mm.

Obtained single crystalline sample of Cu_3SbSe_3 was investigated by DTA method. The heating curve contains one endothermic effect at 530°C , which corresponds to the process of peritectic decomposition of Cu_3SbSe_3 . The effect corresponding to the melting of all components in the quartz container is not fixed. However, it is clearly visible on the cooling curve at 712°C . The exothermic effect of crystallization of Cu_3SbSe_3 (503°C) is clear and sharp and is observed with supercooling $\Delta T = 27^\circ\text{C}$. To confirm the single crystallinity of grown Cu_3SbSe_3 sample, an XRD analysis of the natural surface was carried out. The diffraction pattern shows two clear and narrow diffraction peaks corresponding to the (200) and (400) planes at angles of 22.27° and 45.42° , respectively. The crystal structure of the obtained Cu_3SbSe_3 single crystal was investigated by XRD analysis using the Rietveld full-profile refinement method. Established that Cu_3SbSe_3 crystallize in orthorhombic crystal system, SG Pnma with lattice parameters: $a = 7.9668 \text{ \AA}$, $b = 10.65870 \text{ \AA}$, $c = 6.8207 \text{ \AA}$, $Z = 4$.

Keywords: selenides, single crystals, crystal structure.

ЛІТЕРАТУРА

- Shi X., Chen L. Thermoelectric materials step up. *Nature Mater.* 2016, **15**. P. 691–692.
- Bell L.E. Cooling, heating, generating power, and recovering waste heat with thermoelectric systems. *Science*. 2008, **321**. P. 1457–1461.
- Zeier W.G., Zevalkink A., Gibbs Z.M., Hautier G., Kanatzidis M.G., Snyder G.J. Thinking like a chemist: intuition in thermoelectric materials. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 2016, **55**: P. 6826–6841.
- Yang J., Xi L., Qiu W., Wu L., Shi X., Chen L., Yang J., Zhang W., Uher C., Singh D.J. On the tuning of electrical and thermal transport in thermoelectrics: an integrated theory–experiment perspective. *npj Computational Materials*. 2016, **2**(1). P. 15015.
- He J., Tritt T.M. Advances in thermoelectric materials research: Looking back and moving forward. *Science*. 2017, **357**(6358). 9997.
- Masood K.B., Kumar P., Singh R.A., Singh J. Odyssey of thermoelectric materials: foundation of the complex structure. *J. Phys. Commun.* 2018, **2**(6). P. 062001.
- Wei T.R., Wu C.F., Li F., Li J.F. Low-cost and environmentally benign selenides as promising thermoelectric materials. *J. Materiomics*, 2018, **4**(4). P. 304–320.
- Qiu P., Shi X., Chen L. Cu-based thermoelectric materials. *Energy Storage Mater.* 2016, **3**. P. 85–97.
- Byeon D., Sobota R., Delime-Codrin K., Choi S., Hirata K., Adachi M., Takeuchi T. Discovery of colossal Seebeck effect in metallic Cu_2Se . *Nat. Commun.* 2019, **10**(1). P. 1–7.
- Peng P., Gong Z.N., Liu F.S., Huang M.J., Ao W.Q., Li Y., Li J.Q. Structure and thermoelectric performance of $\beta\text{-Cu}_2\text{Se}$ doped with Fe, Ni, Mn, In, Zn or Sm. *Intermetallics*. 2016, **75**: P. 72–78.
- Wei T.-R., Wu C.-F., Sun W., Pan Y., Li J.-F. Is Cu_3SbSe_3 a promising thermoelectric material? *RSC Adv.* 2015, **5**. P. 42848–42854.
- Ostapyuk T.A., Yermiychuk I.M., Zmiy O.F., Olekseyuk I.D. Phase equilibria in the quasi-ternary system $\text{Cu}_2\text{Se}\text{-SnSe}_2\text{-Sb}_2\text{Se}_3$. *Chem. Met. Alloys*. 2009, **2**: P. 164–169.
- Pfützner A. Cu_3SbSe_3 : Synthese und Kristallstruktur. *Z. Anorg. Allg. Chem.* 1995, **621**. P. 685–688.
- Rietveld H.M. A profile refinement method for nuclear and magnetic structures. *J. Appl. Crystallogr.* 1969, **2**. P. 65–71.

15. Altomare A., Cuocci C., Giacomazzo C. et al. EXPO2013: a kit of tools for phasing crystal structures from powder data. *J. Appl. Crystallogr.* 2013, **46**(4). P. 1231–1235.
 16. Momma K., Izumi F. VESTA 3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data. *J. Appl. Crystallogr.* 2011, **44**. P. 1272–1276.
- REFERENCES**
1. Shi X., Chen L. Thermoelectric materials step up. *Nature Mater.* 2016. **15**: 691–692.
 2. Bell L.E. Cooling, heating, generating power, and recovering waste heat with thermoelectric systems. *Science.* 2008. **321**: 1457–1461.
 3. Zeier W.G., Zevalkink A., Gibbs Z.M., Hautier G., Kanatzidis M.G., Snyder G.J. Thinking like a chemist: intuition in thermoelectric materials. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 2016. **55**: 6826–6841.
 4. Yang J., Xi L., Qiu W., Wu L., Shi X., Chen L., Yang J., Zhang W., Uher C., Singh D.J. On the tuning of electrical and thermal transport in thermoelectrics: an integrated theory–experiment perspective. *npj Computational Materials.* 2016. **2**(1): 15015.
 5. He J., Tritt T.M. Advances in thermoelectric materials research: Looking back and moving forward. *Science.* 2017. **357**(6358): eaak9997.
 6. Masood K.B., Kumar P., Singh R.A., Singh J. Odyssey of thermoelectric materials: foundation of the complex structure. *J. Phys. Commun.* 2018. **2**(6): 062001.
 7. Wei T.R., Wu C.F., Li F., Li J.F. Low-cost and environmentally benign selenides as promising thermoelectric materials. *J. Materiomics,* 2018. **4**(4): 304–320.
 8. Qiu P., Shi X., Chen L. Cu-based thermoelectric materials. *Energy Storage Mater.* 2016. **3**: 85–97.
 9. Byeon D., Sobota R., Delime-Codrin K., Choi S., Hirata K., Adachi M., Takeuchi T. Discovery of colossal Seebeck effect in metallic Cu₂Se. *Nat. Commun.* 2019. **10**(1):1–7.
 10. Peng P., Gong Z.N., Liu F.S., Huang M.J., Ao W.Q., LiY., Li J.Q. Structure and thermoelectric performance of β-Cu₂Se doped with Fe, Ni, Mn, In, Zn or Sm. *Intermetallics.* 2016. **75**: 72–78.
 11. Wei T.-R., Wu C.-F., Sun W., Pan Y., Li J.-F. Is Cu₃SbSe₃ a promising thermoelectric material? *RSC Adv.* 2015. **5**: 42848–42854.
 12. Ostapyuk T.A., Yermiychuk I.M., Zmiy O.F., Olekseyuk I.D. Phase equilibria in the quaternary system Cu₂Se–SnSe₂–Sb₂Se₃. *Chem. Met. Alloys.* 2009. **2**:164–169.
 13. Pfitzner A. Cu₃SbSe₃: Synthese und Kristallstruktur. *Z. Anorg. Allg. Chem.* 1995. **621**: 685–688.
 14. Rietveld H.M. A profile refinement method for nuclear and magnetic structures. *J. Appl. Crystallogr.* 1969. **2**: 65–71.
 15. Altomare A., Cuocci C., Giacomazzo C. et al. EXPO2013: a kit of tools for phasing crystal structures from powder data. *J. Appl. Crystallogr.* 2013. **46**(4): 1231–1235.
 16. Momma K., Izumi F. VESTA 3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data. *J. Appl. Crystallogr.* 2011. **44**: 1272–1276.

Стаття надійшла 01.10.2022.