

УДК 546.683.1'814'87'23:544.344.015.3

Козьма А.А., к.х.н., н.с.

ВЗАЄМОДІЯ КОМПОНЕНТІВ У КВАЗІПОТРІЙНІЙ СИСТЕМІ $Tl_4SnSe_4-Tl_2Se-Tl_9BiSe_6$

*НДІ Фізики і хімії твердого тіла, кафедра неорганічної хімії,
ДВНЗ «Ужгородський національний університет», 88000, м. Ужгород, вул. Підгірна, 46
e-mail: Anton_Kozma@yahoo.com*

Система $Tl_4SnSe_4-Tl_2Se-Tl_9BiSe_6$ є однією з п'яти вторинних квазіпотрійних систем у загальній $Tl_2Se-SnSe_2-Bi_2Se_3$ [1]. Фазові рівноваги у решті систем ($SnSe_2-TlBiSe_2-Bi_2Se_3$ (I), $SnSe_2-Tl_2SnSe_3-TlBiSe_2$ (II), $Tl_2SnSe_3-Tl_4SnSe_4-TlBiSe_2$ (III) і $Tl_4SnSe_4-Tl_9BiSe_6-TlBiSe_2$ (IV)) досліджено та описано у роботах [2-5]. На основі проміжних фаз (індивідуальних сполук, твердих розчинів та евтектичних композицій) вивчених вторинних квазіпотрійних систем одержано низку перспективних термоелектричних матеріалів [6-12].

У даній роботі досліджено фізико-хімічну взаємодію компонентів у системі $Tl_4SnSe_4-Tl_2Se-Tl_9BiSe_6$. Отримані результати можуть бути використані для пошуку та одержання нових термоелектриків.

Аналіз літературних відомостей

Квазіпотрійна система $Tl_4SnSe_4-Tl_2Se-Tl_9BiSe_6$ утворена трьома квазібінарними перерізами $Tl_4SnSe_4-Tl_9BiSe_6$, $Tl_4SnSe_4-Tl_2Se$ і $Tl_2Se-Tl_9BiSe_6$.

Система $Tl_4SnSe_4-Tl_9BiSe_6$ вперше досліджена в роботі [1]. Згідно з цими даними, вона відноситься до евтектичного типу взаємодії. Координати евтектики: 15 мол. % Tl_9BiSe_6 , 687 К.

Системи $Tl_4SnSe_4-Tl_2Se$ і $Tl_2Se-Tl_9BiSe_6$ є частковими до $SnSe_2-Tl_2Se$ та $Tl_2Se-Bi_2Se_3$, які неодноразово досліджувались [13-16], але одержані результати виявились суперечливими. За даними роботи [13], сполука Tl_4SnSe_4 перитектично розкладається при 698 К. Згідно з [15], в системі $Tl_2Se-SnSe_2$ сполука Tl_4SnSe_4 плавиться конгруентно при 718 К, а між Tl_2Se та Tl_4SnSe_4 евтектичне нон-

варіантне перетворення відбувається при 12.5 мол. % $SnSe_2$, 633 К. Конгруентний характер плавлення Tl_4SnSe_4 підтверджено також у працях [14, 16]. За даними [14], на частковому перерізі $Tl_4SnSe_4-Tl_2Se$ виявлено гіпотетичну сполуку " $Tl_{30}SnSe_{17}$ ", яка плавиться конгруентно при 662.2 К. З боку Tl_2Se евтектика вироджена при 644.2 К, а між « $Tl_{30}SnSe_{17}$ » і Tl_4SnSe_4 евтектична точка має координати 17.5 мол. % $SnSe_2$, 627 К.

Система $Tl_2Se-Tl_9BiSe_6$ відноситься до евтектичного типу взаємодії [17] з виродженою евтектикою зі сторони Tl_2Se при 660 К. На противагу цим відомостям, між Tl_2Se і Tl_9BiSe_6 утворюється неперервний ряд твердих розчинів [18-20]. Останнє є більш ймовірним, оскільки обидві сполуки кристалізуються в тетрагональній сингонії з близькими значеннями параметрів ґраток: $a=0.854$ (2), $c=1.238$ (10) нм для Tl_2Se [21] та $a=0.8490$ (3), $c=1.2630$ (4) нм для Tl_9BiSe_6 [22].

З наведених даних слідує, що квазіпотрійна система $Tl_4SnSe_4-Tl_2Se-Tl_9BiSe_6$ раніше не досліджувалась. Також є необхідність в уточненні деяких особливостей у взаємодії компонентів на вихідних квазібінарних перерізах $Tl_4SnSe_4-Tl_2Se$ і $Tl_2Se-Tl_9BiSe_6$.

Експериментальна частина

Синтези сплавів здійснювали в декілька етапів. Спочатку одержували бінарні селеніди Tl_2Se , $SnSe_2$ та Bi_2Se_3 , використовуючи елементарні компоненти наступної чистоти: талій марки ТІ-000, станум ОВЧ-000, бісмут Ос.ч. 11-4, селен Ос.ч. 17-3. Розраховані маси реагентів брали з точністю до 2×10^{-6} кг на електронних терезах модифікації AD 200. Стехіометричні

кількості простих речовин поміщали у кварцові ампули, які вакуумували до 0.13 Па та відпаювали. Отримані реакційні контейнери поміщали в електричні печі опору та нагрівали на 50–70 К вище температур плавлення відповідних бінарних сполук ($T_{пл}(Tl_2Se)=663$ К, $T_{пл}(SnSe_2)=948$ К, $T_{пл}(Bi_2Se_3)=979$ К [23]). Реакційні суміші витримували при максимальних температурах ($T_{max}=730–1053$ К) протягом 48 годин. Потім, при температурі 423 К, проводили гомогенізуючий відпал тривалістю 3 доби.

Тернарні халькогеніди Tl_4SnSe_4 і Tl_9BiSe_6 , а також проміжні сплави квазіпотрійної системи $Tl_4SnSe_4-Tl_2Se-Tl_9BiSe_6$ синтезували із бінарних Tl_2Se , $SnSe_2$ та Bi_2Se_3 за аналогічною методикою. Максимальна температура сплавлення вихідних компонентів складала 1053 К. Гомогенізуючий відпал (при 423 К) здійснювали протягом 72 годин (для тернарних сполук) і 290 годин (для проміжних сплавів).

Ідентифікацію усіх сполук здійснювали за допомогою методів диференційного термічного (ДТА) та рентгенівського фазового (РФА) аналізів.

Дослідження проміжних сплавів, яке дозволило б побудувати відповідну просторову діаграму стану, здійснювали з використанням методів ДТА, РФА та математичного моделювання.

ДТА проводили за стандартною методикою [24, 25]. Подрібнені зразки досліджуваних сплавів масою 1.0-1.5 г завантажували в контейнери Степанова, які вакуумували до 0.13 Па та відпаювали. Зразок та еталон (Al_2O_3) поміщали у гнізда масивного металевого блоку, який розміщувався всередині електричної печі опору. Нагрівання останньої здійснювали за допомогою програмованого нагрівача РИФ-101. Термограми записували на двохкоординатному самописці ПДА-01. Точність реєстрації термічних ефектів становила ± 5 К.

РФА здійснювали по дифракто-грамах, одержаних на дифрактометрі ДРОН-4.07 (CuK α -випромінювання, Ni-фільтр, $\lambda=0.15419$ нм; діапазон кутів 2θ складав $16\div 60^\circ$) [26]. Індксування отриманих порошкограм індивідуальних сполук та

проміжних сплавів проводили за допомогою програми POWDERCELL 2.4 [27].

Вивчення фазових рівноваг здійснювали з використанням симплексного методу. Висо-коточне визначення ходу ліній моноваріантних рівноваг реалізували за допомогою поліноміального аналізу на ЕОМ [28-30].

Обговорення отриманих результатів

Система $Tl_4SnSe_4-Tl_2Se$. На основі даних ДТА встановлено наступне: сплави складів $Tl_{30}SnSe_{17}$ і Tl_4SnSe_4 на термограмах нагрівання характеризувалися одним ендотермічним ефектом при 638 і 715 К відповідно. Отже, підтверджено індивідуальність та конгруентний характер плавлення сполуки Tl_4SnSe_4 , що узгоджується з висновками роботи [15]. Співставлення дифрактограм (одержаних за допомогою методу РФА) сполук Tl_2Se і Tl_4SnSe_4 із аналогічною для сплаву " $Tl_{30}SnSe_{17}$ " (рис. 1) показало, що система основних рефлексів складу $Tl_{30}SnSe_{17}$ не відрізняється від вихідних Tl_2Se і Tl_4SnSe_4 . Таким чином, зазначений сплав не можна вважати новою індивідуальною сполукою. Скоріше за все, цей склад лежить у межах області гомогенності фази на основі Tl_2Se .

За результатами аналізу літературних даних встановлено, що координати евтектичної точки у системі $Tl_4SnSe_4-Tl_2Se$ також неоднозначні. Для уточнення координат евтектики синтезовано серію сплавів з відхиленням 1 мол. % в околі наведених у праці [15], які аналізували методом ДТА. Визначені координати евтектичної точки складають 13 мол. % $SnSe_2$, 628 К. Таким чином, дані роботи [15] підтвердилися у межах похибки використаного методу.

У квазібінарній системі $Tl_2Se-Tl_9BiSe_6$, крім вихідних сполук, синтезували три проміжні сплави, які аналізували методами ДТА та РФА (рис. 2). На дифрактограмах досліджених зразків спостерігається одна система рефлексів, що відповідає єдиній фазі на основі вихідних сполук Tl_2Se і Tl_9BiSe_6 та засвідчує утворення неперервного ряду твердих розчинів. Отже, діаграма стану часткової системи $Tl_9BiSe_6-Tl_2Se$ належить до I-го типу за Розебомом [30] (рис. 3).

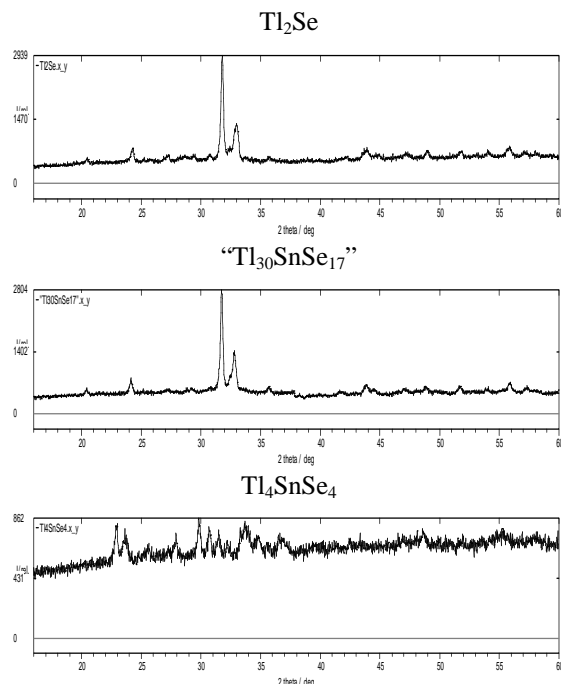


Рис. 1. Дифрактограми деяких проміжних сплавів перерізу $Tl_4SnSe_4-Tl_2Se$

Сторони **квазіпотрійної системи $Tl_4SnSe_4-Tl_2Se-Tl_9BiSe_6$** утворюють дві квазібінарні системи евтектичного типу $Tl_2Se-Tl_4SnSe_4$ (координати евтектики 18 мол. % Tl_4SnSe_4 , 628 К, що узгоджується з даними [15]) і $Tl_4SnSe_4-Tl_9BiSe_6$ (координати евтектики 15 мол. % Tl_9BiSe_6 , 687 К [1]), а також система $Tl_2Se-Tl_9BiSe_6$, яка характеризується утворенням неперервного ряду твердих розчинів без екстремальних точок на кривих ліквідуса та солідуса, що підтверджує результати [18-20].

Для вивчення характеру фізико-хімічної взаємодії компонентів у досліджуваній квазіпотрійній системі було синтезовано 35 подвійних і потрійних сплавів, які, за своїм складом, відповідали вузлам симплексної ґратки, а також давали можливість визначити межі протяжності твердих розчинів на основі вихідних компонентів. Побудову проєкції поверхні ліквідуса здійснювали з використанням методу "рухомих" симплексних трикутників на ЕОМ. Вихідними даними слугували температури первинної кристалізації досліджених сплавів разом із відомими літературними результатами [1, 15]. В табл. 1 та на рис. 4 наведено матрицю планування на симплексі квазіпотрійної системи $Tl_4SnSe_4-Tl_2Se-Tl_9BiSe_6$.

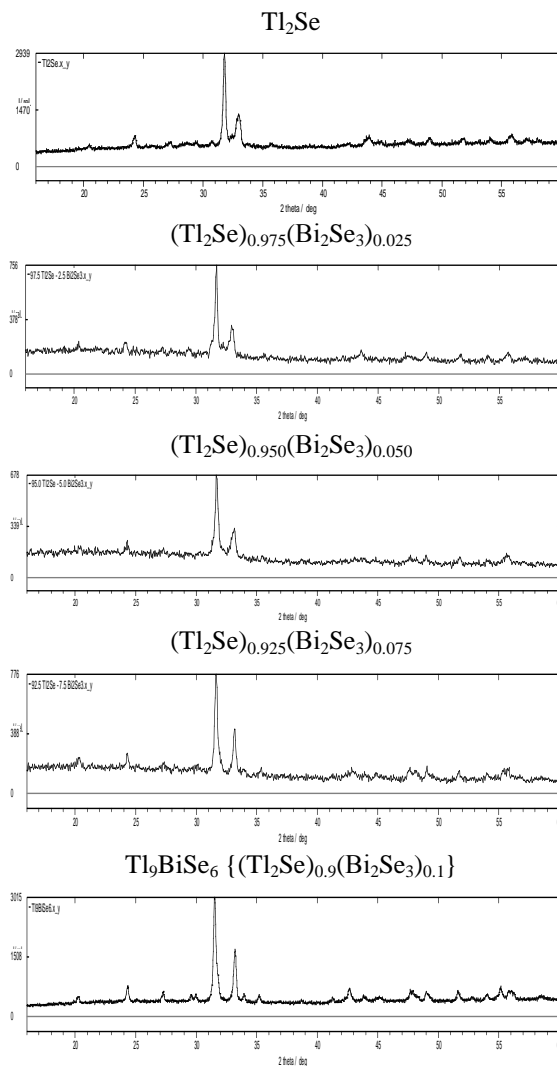


Рис. 2. Дифрактограми сплавів часткової системи $Tl_2Se-(Tl_2Se)_{0.9}(Bi_2Se_3)_{0.1}$

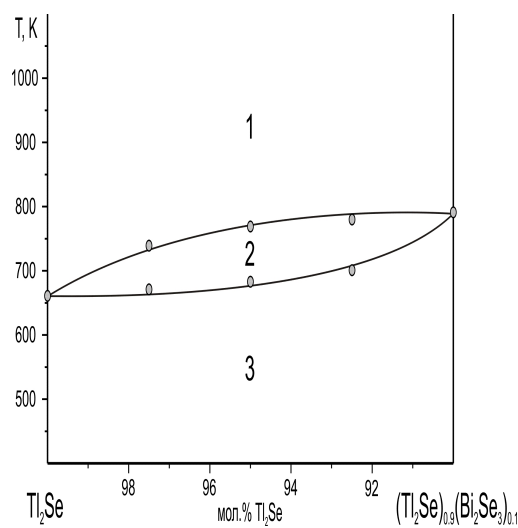


Рис. 3. Діаграма стану часткової системи $Tl_2Se-Tl_9BiSe_6$: 1 – L; 2 – L + α ; 3 – α

Таблиця 1. Реалізація планів методу «рухомих» симплексних трикутників у квазіпотрійній системі $Tl_4SnSe_4-Tl_2Se-Tl_9BiSe_6$

Вузол	Склад (мол. %)			Т, К	Вузол	Склад (мол. %)			Т, К
	Tl_4SnSe_4	Tl_2Se	Tl_9BiSe_6			Tl_4SnSe_4	Tl_2Se	Tl_9BiSe_6	
Y_1	100.0	0	0	715	Y_{113}	7.5	0	92.5	703
Y_2	0	100.0	0	659	Y_{133}	42.5	0	57.5	756
Y_3	0	0	100.0	791	Y_{1123}	49.5	44.0	6.5	644
Y_{12}	18.0	82.0	0	628	Y_{1223}	8.0	67.0	25.0	729
Y_{23}	0	50.0	50.0	769	Y_{1233}	68.0	24.5	43.5	722
Y_{13}	85.0	0	15.0	687	Y_{11123}	66.0	29.0	5.0	679
Y_{112}	41.0	59.0	0	674	Y_{12223}	5.5	77.5	17.0	709
Y_{122}	9.0	91.0	0	644	Y_{12333}	28.0	17.0	55.0	757
Y_{223}	0	75.0	25.0	739	Y_{123}	33.0	46.0	21.0	711
Y_{233}	0	25.0	75.0	776					

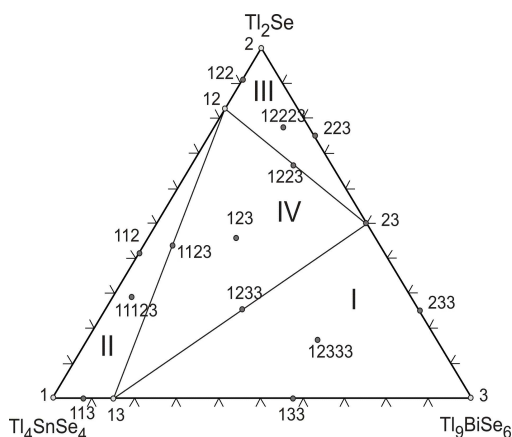


Рис. 4. Вузли базової симплексної ґратки квазіпотрійної системи $Tl_4SnSe_4-Tl_2Se-Tl_9BiSe_6$

Побудовану проекцію поверхні ліквідусу квазіпотрійної системи $Tl_4SnSe_4-Tl_2Se-Tl_9BiSe_6$ представлено на рис. 5.

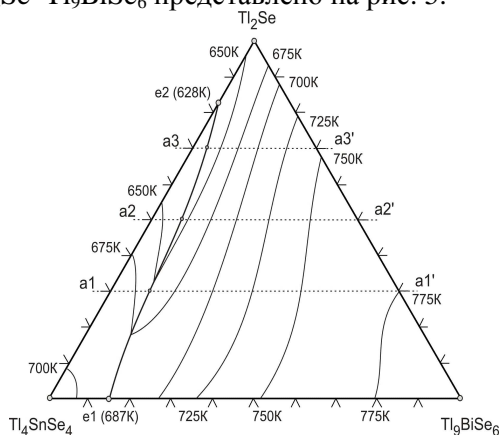


Рис. 5. Проекція поверхні ліквідусу на концентраційний трикутник квазіпотрійної системи $Tl_4SnSe_4-Tl_2Se-Tl_9BiSe_6$

Ліквідус системи утворений двома поверхнями первинної кристалізації: α -твердого розчину (обмежена лініями $G'-e1-e2-K'-G'$) та β -твердого розчину (обмежена $H'-e1-e2-H'$). Області первинних кристалізацій $L+\alpha$ і $L+\beta$ обмежуються лінією $e1-e2$, яка характеризується рівноважним моноваріантним евтектичним процесом ($L \leftrightarrow \alpha + \beta$), що відбувається в інтервалі температур 687–628 К.

Високоточний хід лінії моноваріантної рівноваги ($L \leftrightarrow \alpha + \beta$) визначали за допомогою поліноміального аналізу, результати якого наведено у табл. 2 та на рис. 6. З цією метою піддано обробці залежності температур первинних кристалізацій тернарних фаз від концентрації за перетинами $a1-a1'$, $a2-a2'$, $a3-a3'$ (ізоконцентрати при 30, 50 та 70 мол. % Tl_2Se). Функціональна залежність $Y=f(X)$ температури кристалізації (К) від концентрації сплавів (мол. %), в області первинної кристалізації β -фази, описується поліномом 2-го ступеня $Y=a_0+a_1X+a_2X^2$, а в області первинної кристалізації α -фази – поліномом 3-го ступеня $Y=a_0+a_1X+a_2X^2+a_3X^3$.

Проведені дослідження дозволили вперше побудувати просторову діаграму стану та описати фазові рівноваги у квазіпотрійній системі $Tl_4SnSe_4-Tl_2Se-Tl_9BiSe_6$ (рис. 7).

У зазначеній квазіпотрійній системі утворюються два граничні тверді розчини: β – на основі тернарної сполуки Tl_4SnSe_4 і α – на основі бінарного талій (I) селеніду та тернарної сполуки Tl_9BiSe_6 . Система

$Tl_4SnSe_4-Tl_2Se-Tl_9BiSe_6$ характеризується моноваріантним евтектичним процесом $L \leftrightarrow \alpha + \beta$, який проходить в інтервалі температур 687–628 К (лінія e1–e2). Ліквідус системи утворений двома поверхнями первинної кристалізації, що обмежені лініями $G'e1e2K'G'$ (α -твердого розчину) та $H'e1e2H'$ (β -твердого розчину). Обидві поверхні перетинаються вздовж лінії моноваріантної рівноваги e1–e2.

Підліквідусна частина (до солідуса системи) характеризується трьома областями: співіснування кристалів α -фази та розплаву L (обмежена площинами $G'e1e2K'G'$, $G'e1g2G'$, $K'e2k1K'$, $G'g2k1K'G'$,

$g2e1e2k1g2$), співіснування кристалів β -фази та розплаву L (обмежена $H'e1e2H'$, $H'e2h11H'$, $H'e1h7H'$, $H'h7h11H'$, $h7e1e2h11h7$), а також співіснування кристалів α -, β -фаз і розплаву L (обмежена $g2e1e2k1g2$, $h7e1e2h11h7$, що утворюються переміщенням малих сторін конодного трикутника, і $h7h11k1g2h7$ – утворюється лінійчатою поверхнею при переміщенні великої сторони конодного трикутника від евтектичної горизонталі $h7-g2$ квазібінарної системи $Tl_4SnSe_4-Tl_9BiSe_6$ до евтектичної горизонталі $h11-k1$ квазібінарного перерізу $Tl_4SnSe_4-Tl_2Se$).

Таблиця 2. Результати поліноміального аналізу у квазіпотрійній системі $Tl_4SnSe_4-Tl_2Se-Tl_9BiSe_6$

Переріз a1–a1' (ізоконцентрація при 30.0 мол. % Tl_2Se)					
Поле первинної кристалізації β -фази			Поле первинної кристалізації α -фази		
мол. % a1'	T, K	Параметри поліному	мол. % a1'	T, K	Параметри поліному
0	683	$a_0 = 683.08$	19.6	675	$a_0 = 606.29$
3.9	678	$a_1 = -1.07$	26.1	700	$a_1 = 4.65$
7.8	670	$a_2 = -7.48 \times 10^{-2}$	46.0	725	$a_2 = -5.52 \times 10^{-2}$
12.2	659	$r_{xy} = 0.9999$	69.6	750	$a_3 = 2.55 \times 10^{-4}$
		$S_{xy} = 0.3193$	100.0	774	$r_{xy} = 0.9958$
					$S_{xy} = 7.1951$
Координати перетину поліномів: 12.7 мол. % a1'; 657.2 K					
Переріз a2–a2' (ізоконцентрація при 50.0 мол. % Tl_2Se)					
Поле первинної кристалізації β -фази			Поле первинної кристалізації α -фази		
мол. % a2'	T, K	Параметри поліному	мол. % a2'	T, K	Параметри поліному
0	664	$a_0 = 663.90$	18.1	650	$a_0 = 574.88$
3.6	657	$a_1 = -1.69$	25.3	673	$a_1 = 4.96$
7.2	650	$a_2 = -3.86 \times 10^{-2}$	34.9	698	$a_2 = -4.86 \times 10^{-2}$
10.8	641	$r_{xy} = 0.9997$	51.8	725	$a_3 = 1.81 \times 10^{-4}$
		$S_{xy} = 0.4472$	75.9	750	$r_{xy} = 0.9997$
			100.0	764	$S_{xy} = 1.6827$
Координати перетину поліномів: 13.8 мол. % a2'; 635.4 K					
Переріз a3–a3' (ізоконцентрація при 70.0 мол. % Tl_2Se)					
Поле первинної кристалізації β -фази			Поле первинної кристалізації α -фази		
мол. % a3'	T, K	Параметри поліному	мол. % a3'	T, K	Параметри поліному
0	640	$a_0 = 640.06$	12.0	634	$a_0 = 601.80$
4.0	637	$a_1 = -0.66$	18.0	649	$a_1 = 2.99$
6.0	634	$a_2 = -4.55 \times 10^{-2}$	32.0	675	$a_2 = -2.45 \times 10^{-2}$
8.0	632	$r_{xy} = 0.9955$	46.0	697	$a_3 = 9.25 \times 10^{-5}$
		$S_{xy} = 0.5721$	72.0	725	$r_{xy} = 0.9999$
			100.0	749	$S_{xy} = 0.7145$
Координати перетину поліномів: 10.1 мол. % a3'; 631.2 K					

Примітка:

α – фаза на основі сполук Tl_2Se та Tl_9BiSe_6 ;

β – фаза на основі сполуки Tl_4SnSe_4 .

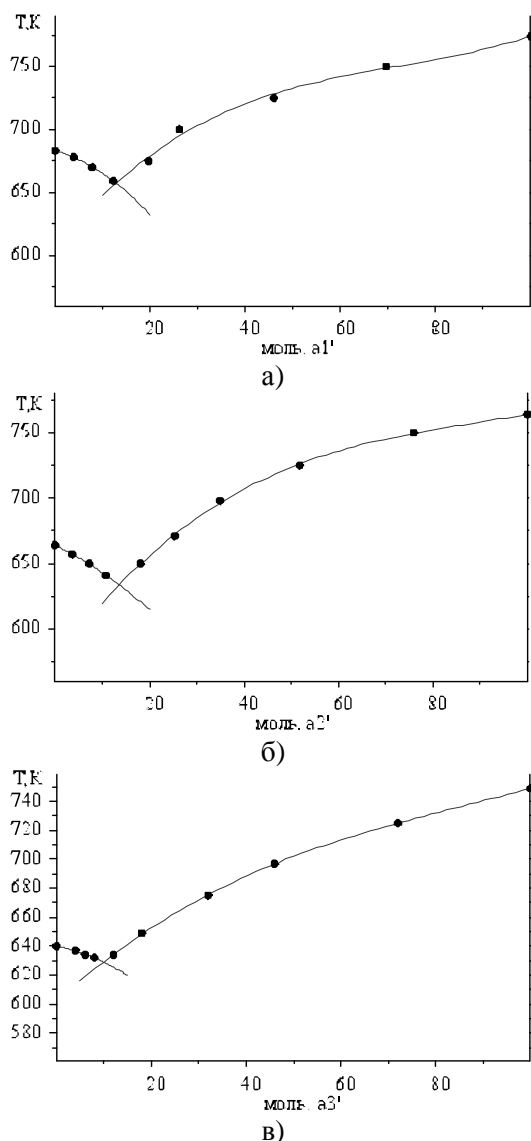


Рис. 6. Результати поліноміального аналізу залежності температур первинних кристалізацій сплавів від концентрації у квазіпотрійній системі $Tl_4SnSe_4-Tl_2Se-Tl_9BiSe_6$:

- а) а1–а1' (ізоконцентрація при 30 мол. % Tl_2Se),
- б) а2–а2' (ізоконцентрація при 50 мол. % Tl_2Se),
- в) а3–а3' (ізоконцентрація при 70 мол. % Tl_2Se)

Солідус системи утворений поверхнями закінчення кристалізації α -фази ($G'g2k1K'G'$), β -фази ($H'h7h11H'$) та евтектичною площиною ($h7h11k1g2h7$), на якій закінчується сумісна кристалізація обох фаз (α і β). Нижче температурного інтервалу евтектичного перетворення 687–628 К ($L \leftrightarrow \alpha + \beta$) усі сплави перебувають у твердому стані. Оскільки, α -неперервний ряд твердих розчинів на основі сполук Tl_2Se і Tl_9BiSe_6 є

фазою змінного складу, то дану квазіпотрійну систему можна розглядати як псевдодвохкомпонентною. Звідси випливає, що всі сплави, які перебувають поза областями гомогенності вихідних компонентів, характеризуються наявністю у твердому стані тільки двох фаз ($\alpha + \beta$).

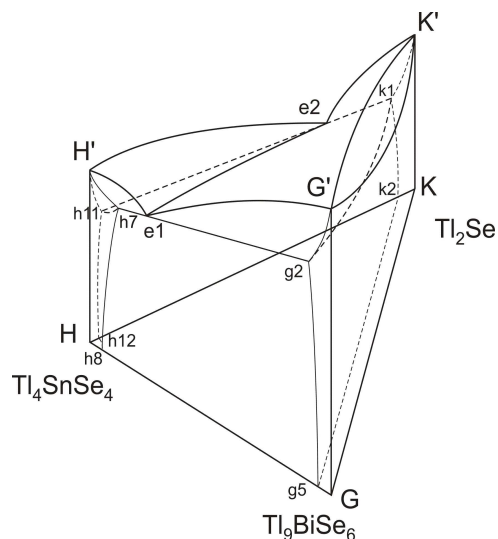


Рис. 7. Просторова діаграма стану квазіпотрійної системи $Tl_4SnSe_4-Tl_2Se-Tl_9BiSe_6$

Квазіпотрійна система $Tl_4SnSe_4-Tl_2Se-Tl_9BiSe_6$ характеризується такими рівноважними процесами:

- 1) нонваріантний процес плавлення Tl_4SnSe_4 (точка H') – $Tl_4SnSe_4 (sol) \leftrightarrow Tl_4SnSe_4 (liq)$ (715 K);
- 2) нонваріантний процес плавлення Tl_2Se (точка K') – $Tl_2Se (sol) \leftrightarrow Tl_2Se (liq)$ (661 K);
- 3) нонваріантний процес плавлення Tl_9BiSe_6 (точка G') – $Tl_9BiSe_6 (sol) \leftrightarrow Tl_9BiSe_6 (liq)$ (791 K);
- 4) подвійний нонваріантний евтектичний процес (точка $e1$) – $L \leftrightarrow \alpha + \beta$ (687 K);
- 5) подвійний нонваріантний евтектичний процес (точка $e2$) – $L \leftrightarrow \alpha + \beta$ (628 K);
- 6) моноваріантний евтектичний процес (лінія $e1-e2$) – $L \leftrightarrow \alpha + \beta$ (інтервал температур 687–628 K).

Усі три-, дво- та однофазні об'єми, які присутні на просторовій діаграмі стану системи $Tl_4SnSe_4-Tl_2Se-Tl_9BiSe_6$, наведені в табл. 3.

Таблиця 3. Характеристика об'ємів існування одно-, дво- та трифазних областей у вторинній квазіпотрійній системі $Tl_4SnSe_4-Tl_2Se-Tl_9BiSe_6$

Область	Об'єм	Область	Об'єм	Область	Об'єм
α ($Tl_2Se + Tl_9BiSe_6$)	G'g2k1K'G' G'g2g5GG' K'k1k2KK' g2k1k2g5g2	β (Tl_4SnSe_4)	H'h7h8HH' H'h11h12HH' H'h7h11H' h7h11h12h8h7	L+ α	G'e1e2K'G' G'e1g2G' K'e2k1K' G'g2k1K'G' g2e1e2k1g2
L+ β	H'e1e2H' H'e2h11H' H'e1h7H' H'h7h11H' h7e1e2h11h7	L+ α + β	g2e1e2k1g2 h7e1e2h11h7 h7h11k1g2h7	α + β	h7e1e2h11h7 h7h11h12h8h7 k1k2g5g2k1 h7g2g5h8h7 h11k1k2h12h11

Висновки

Уточнено характер фізико-хімічної взаємодії в часткових системах $Tl_4SnSe_4-Tl_2Se$ і $Tl_2Se-Tl_9BiSe_6$, які є базовими квазібінарними перерізами для квазіпотрійної системи $Tl_4SnSe_4-Tl_2Se-Tl_9BiSe_6$. Підтверджено деякі літературні відомості, згідно з якими переріз $Tl_4SnSe_4-Tl_2Se$ відноситься до евтектичного типу взаємодії, а в системі $Tl_2Se-Tl_9BiSe_6$ утворюється неперервний ряд твердих розчинів I типу за Розебомом. Уперше досліджено взаємодію компонентів у квазіпотрійній системі $Tl_4SnSe_4-Tl_2Se-Tl_9BiSe_6$, побудовано відповідну просторову діаграму стану. Встановлено, що у даній системі в інтервалі температур 687–628 K відбувається моноваріантний евтектичний процес, а на основі фази ($Tl_2Se+Tl_9BiSe_6$) формуються тверді розчини значної протяжності. Отримані результати можуть слугувати надійною основою для пошуку та одержання нових термоелектричних матеріалів серед проміжних фаз вивченої квазіпотрійної системи.

Список використаних джерел

1. Козьма А.А., Переш Є.Ю., Барчій І.Є., Цигика В.В. Фазові рівноваги на квазібінарних перерізах квазіпотрійної системи $Tl_2Se-SnSe_2-Bi_2Se_3$ // Укр. хім. журн. – 2010. – т. 76, № 4. – С. 80-84.
2. Козьма А.А., Барчій І.Є., Переш Є.Ю., Цигика В.В. Фізико-хімічна взаємодія у квазіпотрійній системі $SnSe_2-TlBiSe_2-Bi_2Se_3$ // Наук. вісник Ужгородського у-ту. Сер. «Хімія». – 2009. – Вип. 21. – С. 6-12.
3. Козьма А.А., Барчій І.Є., Переш Є.Ю., Соломон А.М., Цигика В.В. Система $SnSe_2-$

$Tl_2SnSe_3-TlBiSe_2$ // Укр. хім. журн. – 2010. – т. 76, № 12. – С. 76-80.

4. Kozma A.A., Barchij I.E., Peresh E.Yu. Phase relation in the $Tl_2SnSe_3-Tl_4SnSe_4-TlBiSe_2$ quasiternary system // Chem. Met. Alloys. – 2011. – V. 4, № 1-2. – P. 94-97.

5. Барчій І.Є., Козьма А.А. Фазові рівноваги у квазіпотрійній системі $Tl_4SnSe_4-TlBiSe_2-Tl_9BiSe_6$ // Укр. хім. журн. – 2011. – т. 77, № 7. – С. 32-37.

6. Козьма А.А., Барчій І.Є., Переш Є.Ю., Цигика В.В., Беца В.В., Соломон А.М., Сабов М.Ю. Одержання та термоелектричні властивості полікристалічних сполук $TlBiSe_2$ і Tl_9BiSe_6 // Наук. вісник Ужгородського у-ту. Сер. «Хімія». – 2010. – Вип. 23. – С. 22-25.

7. Козьма А.А., Переш Є.Ю., Барчій І.Є., Сабов М.Ю., Беца В.В., Цигика В.В. Термоелектричні властивості евтектичних сплавів систем $TlBiSe_2-SnSe_2$ (Tl_2SnSe_3 , Tl_4SnSe_4) і $Tl_4SnSe_4-Tl_9BiSe_6$ // Укр. хім. журн. – 2011. – т. 77, № 9. – С. 23-26.

8. Пат. 94673 Україна, МПК H01L 35/14. Термоелектричний матеріал / Козьма А.А., Переш Є.Ю., Барчій І.Є., Сабов М.Ю., Цигика В.В., Беца В.В., Галаговець І.В.; заявник і патентовласник ДВНЗ «УжНУ». – № а 201004972; заявл. 26.04.2010; опубл. 25.05.2011, Бюл. №10.

9. Пат. 96535 Україна, МПК H01L 35/14. Термоелектричний матеріал на основі твердого розчину в системі $Tl_4SnSe_4-Tl_9BiSe_6$ / Козьма А.А., Барчій І.Є., Переш Є.Ю., Сабов М.Ю., Беца В.В., Цигика В.В.; заявник і патентовласник ДВНЗ «УжНУ». – № а 201012680; заявл. 26.10.2010; опубл. 10.11.2011, Бюл. №21.

10. Пат. 98367 Україна, МПК H01L 35/00, C01G 15/00, C01G 29/00, C01B 19/00, C01G 19/00. Термоелектричний матеріал на основі евтектичного композиту системи $Tl_4SnSe_4-Tl_9BiSe_6$ / Козьма А.А., Барчій І.Є., Переш Є.Ю., Сабов М.Ю., Беца В.В., Цигика В.В., Галаговець І.В.; заявник і патентовласник ДВНЗ

- «УжНУ». – № а 201008952; заявл. 19.07.2010; опубл. 10.05.2012, Бюл. №9.
11. Пат. 98368 Україна, МПК H01L 35/00, C01G 29/00, C01B 19/00, C01G 19/00. Термоелектричний матеріал на основі евтектичного композиту системи $\text{SnSe}_2\text{–Bi}_2\text{Se}_3$ / Козьма А.А., Барчій І.Є., Переш Є.Ю., Сабов М.Ю., Беца В.В., Цигика В.В.; заявник і патентовласник ДВНЗ «УжНУ». – № а 201008963; заявл. 19.07.2010; опубл. 10.05.2012, Бюл. №9.
12. Пат. 79434 Україна, МПК C01B 19/00, C21D 1/60, H01L 35/16. Спосіб підвищення термоелектричної ефективності матеріалу на основі сполуки нонаталій (I) гексаселенобісмутиту Tl_3BiSe_6 / Козьма А.А., Барчій І.Є., Переш Є.Ю.; заявник і патентовласник ДВНЗ «УжНУ». – № у 201211073; заявл. 24.09.2012; опубл. 25.04.2013, Бюл. №8.
13. Houenou P., Eholie R. Étude du système $\text{SnSe}_2\text{–Tl}_2\text{Se}$ // C. R. Acad. Sci. Paris C. – 1976. – V. 283, № 16. – P. 731-733.
14. Mucha I., Wiglusz K., Sztuba Z., Gawel W. Solid-liquid equilibria in the quasi-binary thallium (I) selenide–tin (IV) selenide system // *Calphad*. – 2009. – V. 33, № 3. – P. 545-549.
15. Лазарев В.Б., Переш Е.Ю., Староста В.И., Мудрый В.В. Фазовые равновесия и свойства соединений в системах $\text{Tl}_2\text{S}(\text{Se})\text{–SnS}_2(\text{Se}_2)$ // Журн. неорг. химии. – 1985. – т. 30, № 6. – С. 1502-1506.
16. Бордовский Г.А., Марченко А.В., Теруков Е.И. и др. Свойства и структура стекол $(\text{As}_2\text{Se}_3)_{1-z}(\text{SnSe}_2)_{z-x}(\text{Tl}_2\text{Se})_x$ и $(\text{As}_2\text{Se}_3)_{1-z}(\text{SnSe})_{z-x}(\text{Tl}_2\text{Se})_x$ // Физика и техника полупроводников. – 2008. – т. 42, № 11. – С. 1353-1356.
17. Збигли К.Р., Раевский С.Д. Диаграмма состояния системы $\text{Tl}_2\text{Se–Bi}_2\text{Se}_3$ // Изв. АН СССР. Неорг. матер. – 1984. – т. 20, № 2. – С. 211-214.
18. Бабанлы М.Б., Вейсова С.М., Гусейнов З.А., Джафаров Я.И. Квазитройная система $\text{Tl}_2\text{Se–Sb}_2\text{Se}_3\text{–Bi}_2\text{Se}_3$ // Журн. неорг. химии. – 2002. – т. 47, № 6. – С. 1020-1025.
19. Бабанлы М.Б., Поповкин Б.А., Замани И.С., Гусейнова Р.Р. Фазовые равновесия в системе Tl–Bi–Se // Журн. неорг. химии. – 2003. – т. 48, № 12. – С. 2091-2096.
20. Бабанлы Н.Б., Алиев И.И., Бабанлы М.Б. Квазитройная система $\text{Ag}_2\text{Se–Tl}_2\text{Se–Bi}_2\text{Se}_3$ // Журн. неорг. химии. – 2009. – т. 54, № 9. – С. 1553-1560.
21. Ман Л.И., Пармон В.С., Иманов Р.М. Авилов А.С. Электронографическое определение структуры тетрагональной фазы Tl_5Se_3 // Кристаллография. – 1980. – т. 25, № 5. – С. 1070-1072.
22. Ворошилов Ю.В., Гурзан М.И., Киш З.З., Лада Л.В. Фазовые равновесия в системе Tl–Pb–Te и кристаллическая структура соединений $\text{Tl}_4\text{V}^{\text{IV}}\text{X}_3$ и $\text{Tl}_9\text{V}^{\text{V}}\text{X}_6$ // Изв. АН СССР. Неорг. матер. – 1988. – т. 24, № 8. – С. 1479-1484.
23. Диаграммы состояния двойных металлических систем: Справочник: в 3 Т. / Под общ. ред. Н.П. Лякишева. – М.: Машиностроение, 1986 – Т.1. – 991 с., Т.3: кн. 2. – 2000. – 448 с.
24. Берг Л.Г. Введение в термографию. – М.: Наука, 1969. – 395 с.
25. Егунов В.П. Введение в термический анализ. – Самара: СамВен, 1996. – 270 с.
26. Ковба Л.М. Рентгенография в неорганической химии. – М.: Изд-во МГУ, 1991. – 256 с.
27. Nolze G., Kraus W. POWDERCELL 2.0 for Windows // Powder Diffr. – 1998. – V. 13, № 4. – P. 255-259.
28. Уфимцев В.Б., Лобанов А.А. Гетерогенные равновесия в технологии полупроводниковых материалов. – М.: Металлургия, 1981. – 216 с.
29. Барчій І.Є. Математичне моделювання фазових рівноваг у квазітернарній системі $\text{Tl}_2\text{S–Tl}_2\text{Se–Tl}_5\text{Se}_3\text{I}$ // Укр. хім. журн. – 2001. – т. 67, № 11. – С. 18-23.
30. Барчій І.Є., Переш Є.Ю., Різак В.М., Худолій В.О. Гетерогенні рівноваги. – Ужгород: ВАТ Видавництво Закарпаття, 2003. – 212 с.

Стаття надійшла до редакції: 11.10.2013

INTERACTION OF COMPONENTS IN THE QUASITERNARY SYSTEM $\text{Tl}_4\text{SnSe}_4\text{–Tl}_2\text{Se–Tl}_9\text{BiSe}_6$

Kozma A.A.

The manuscript contains the result of the phase equilibria investigations in the quasiternary system $\text{Tl}_4\text{SnSe}_4\text{–Tl}_2\text{Se–Tl}_9\text{BiSe}_6$: three dimensional phase diagram and the liquidus projection were constructed, at first. It is established, that in this system takes place monovariant eutectic equilibrium in temperature range 687–628 K.