

УДК 546.541.12.017

## ФІЗИКО-ХІМІЧНА ВЗАЄМОДІЯ У КВАЗІПОТРІЙНІЙ СИСТЕМІ SnSe<sub>2</sub>–TlBiSe<sub>2</sub>–Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>

Козьма А.А., Барчій І.Є., Переш Є.Ю., Цигика В.В.

Ужгородський національний університет, 88000, Ужгород, вул.Підгірна 46

Зростаючі потреби сучасної електронної техніки, обмеженість ряду властивостей елементарних функціональних матеріалів стимулюють дослідження в напрямку синтезу нових складних неорганічних сполук та композитів на їх основі, які володіють комплексом необхідних параметрів. Поряд із одержанням монокристалічних матеріалів, значна увага приділяється утворенню евтектичних сумішей, які поєднують властивості вихідних компонентів, характеризуються відносно хорошою технологічністю [1]. Серед розмаїття складних неорганічних сполук значний науковий і прикладний інтерес проявляється до халькогенідних матеріалів, окремі з яких вже знайшли практичне використання. Створення на їх основі нових більш ефективних функціональних матеріалів потребує всебічної інформації щодо характеру хімічної взаємодії компонентів у складних системах, побудови відповідних діаграм стану. У даному аспекті певний науковий інтерес представляє потрійна система Tl<sub>2</sub>Se–SnSe<sub>2</sub>–Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>.

Квазіподвійні системи Tl<sub>2</sub>Se–SnSe<sub>2</sub>(Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>) характеризуються утворенням проміжних тернарних сполук Tl<sub>4</sub>SnSe<sub>4</sub>, Tl<sub>2</sub>SnSe<sub>3</sub>, Tl<sub>2</sub>Sn<sub>2</sub>Se<sub>5</sub>, Tl<sub>9</sub>BiSe<sub>6</sub>. і TlBiSe<sub>2</sub> [2-7]. Взаємодія між бінарними селенідами SnSe<sub>2</sub> і Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> призводить до утворення на їх основі граничних твердих розчинів. Тріангуляція системи Tl<sub>2</sub>Se–SnSe<sub>2</sub>–Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> показала, що вона ділиться квазібінарними перерізами SnSe<sub>2</sub>–TlBiSe<sub>2</sub>, Tl<sub>2</sub>SnSe<sub>3</sub>–TlBiSe<sub>2</sub>, Tl<sub>4</sub>SnSe<sub>4</sub>–TlBiSe<sub>2</sub> та Tl<sub>4</sub>SnSe<sub>4</sub>–Tl<sub>9</sub>BiSe<sub>6</sub> на п'ять вторинних квазіпотрійних систем SnSe<sub>2</sub>–TlBiSe<sub>2</sub>–Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>, SnSe<sub>2</sub>–Tl<sub>2</sub>SnSe<sub>3</sub>–

TlBiSe<sub>2</sub>, Tl<sub>2</sub>SnSe<sub>3</sub>–Tl<sub>4</sub>SnSe<sub>4</sub>–TlBiSe<sub>2</sub>, Tl<sub>4</sub>SnSe<sub>4</sub>–TlBiSe<sub>2</sub>–Tl<sub>9</sub>BiSe<sub>6</sub> та Tl<sub>2</sub>Se–Tl<sub>4</sub>SnSe<sub>4</sub>–Tl<sub>9</sub>BiSe<sub>6</sub> [8]. У даній роботі наведено результати дослідження фазових рівноваг у вторинній квазіпотрійній системі SnSe<sub>2</sub>–TlBiSe<sub>2</sub>–Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>

Для вивчення взаємодії компонентів у квазіпотрійній системі SnSe<sub>2</sub>–TlBiSe<sub>2</sub>–Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> синтезовано 23 сплави. Склад сплавів підбирали таким чином, щоб вони лягали на переріз „а”–Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> (вміст компонентів у точці „а” – 25 мол.% SnSe<sub>2</sub>, 75 мол.% TlBiSe<sub>2</sub>), відповідали вузлам симплексних трикутників, дали можливість встановити межі існування граничних твердих розчинів на основі бінарних і тернарних сполук. Синтез потрійних сплавів здійснювали шляхом сплавлення необхідних кількостей попередньо одержаних бінарних халькогенідів з використанням одноступінчастого методу у вакуумованих до 0,13 Па кварцових ампулах. Максимальна температура синтезу складала 1023 К, гомогенізуючий відпал проводили при 423 К протягом 336 годин. Одержані сплави досліджували методами диференційно-термічного (ДТА) та рентгенофазового (РФА) аналізів із залученням математичного моделювання [9-10]. Температури первинної кристалізації сплавів у комплексі з літературними даними використовували в якості вихідного масиву для побудови проекції поверхні ліквідусу шляхом математичного моделювання методом “рухомих” симплексних трикутників на ЕОМ [11]. Поліном, що описує симплексну ґратку, має вигляд:

$$Y = b_1X_1 + b_2X_2 + b_3X_3 + b_{12}X_1X_2 + b_{23}X_2X_3 + b_{13}X_1X_3 + b_{123}X_1X_2X_3 \quad (1)$$

$$b_1 = Y_1, \quad b_2 = Y_2, \quad b_3 = Y_3,$$

$$b_{12} = 4 \times Y_{12} - 2 \times Y_1 - 2 \times Y_2 \quad (\text{аналогічно розраховують } b_2, b_3), \quad (2-7)$$

$$b_{123} = 27 \times Y_{123} - 12 \times (Y_{12} + Y_{23} + Y_{13}) + 3 \times (Y_1 + Y_2 + Y_3).$$

Коефіцієнти поліному являють собою лінійну комбінацію значень температур первинної кристалізації сплавів, що спостерігаються у вузлах симплексної ґратки, та розраховуються за результатами експерименту. Матрицю планування та розташування вузлів симплексних трикутників у квазіпотрійній системі  $\text{SnSe}_2$ –

$\text{TlBiSe}_2$ – $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  наведено в таблиці 1 та рис.1. Необхідно звернути увагу на те, що кожний вторинний симплексний трикутник описує свою певну область трикомпонентної системи. Оскільки вони пов'язані між собою, то їх сукупність характеризує загальну базову систему, що досліджується.

Таблиця 1. Реалізація планів методу “рухомих” симплексних трикутників у квазіпотрійній системі  $\text{SnSe}_2$ – $\text{TlBiSe}_2$ – $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ .

Вузол	Склад (мол.%)			Т, К	Вузол	Склад (мол.%)			Т, К
Трикутник I					Трикутник II				
	$\text{SnSe}_2$	e3	e2			e3	$\text{TlBiSe}_2$	e2	
$Y_1$	100	0	0	915	$Y_1$	100	0	0	727
$Y_2$	0	100	0	727	$Y_2$	0	100	0	979
$Y_3$	0	0	100	833	$Y_3$	0	0	100	920
$Y_{12}$	50	50	0	827	$Y_{12}$	50	50	0	895
$Y_{23}$	0	50	50	684	$Y_{23}$	0	50	50	960
$Y_{13}$	50	0	50	868	$Y_{13}$	50	0	50	843
$Y_{123}$	33,3	33,4	33,3	843	$Y_{123}$	33,3	33,4	33,3	920
Трикутник III					Трикутник IV				
	e2	e1	$\text{Bi}_2\text{Se}_3$			e2	e3	e2	
$Y_1$	100	0	0	833	$Y_1$	100	0	0	833
$Y_2$	0	100	0	920	$Y_2$	0	100	0	727
$Y_3$	0	0	100	967	$Y_3$	0	0	100	920
$Y_{12}$	50	50	0	823	$Y_{12}$	50	50	0	684
$Y_{23}$	0	50	50	943	$Y_{23}$	0	50	50	843
$Y_{13}$	50	0	50	908	$Y_{13}$	50	0	50	823
$Y_{123}$	33,3	33,4	33,3	920	$Y_{123}$	33,3	33,4	33,3	690

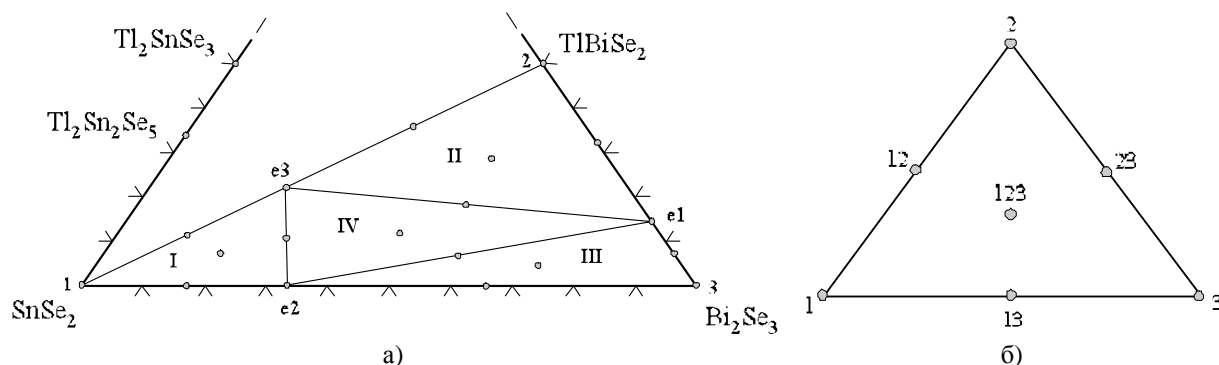


Рис.1. Розташування “рухомих” симплексних трикутників (а) та вузлів (б) у квазіпотрійній системі  $\text{SnSe}_2$ – $\text{TlBiSe}_2$ – $\text{Bi}_2\text{Se}_3$

Система „а”– $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  (рис.2) є політермічним перерізом квазіпотрійної системи  $\text{SnSe}_2$ – $\text{TlBiSe}_2$ – $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ , проходить крізь поля первинних кристалізацій  $\sigma$ – та  $\gamma$ –твердих розчинів на основі  $\text{TlBiSe}_2$  та  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ . Відповідно Гілки первинних кристалізацій перетинаються у точці з координатами 37 мол.%  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ , 830 К. При 673 К в системі

відбувається потрійний неваріантний евтектичний процес  $L \leftrightarrow \beta + \gamma + \sigma$ . Температурні ефекти при 730–673 К у концентраційному інтервалі 0–24 мол.%  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  відповідають початку сумісної кристалізації твердих розчинів  $L \leftrightarrow \beta + \sigma$  ( $\beta$ –фаза на основі  $\text{SnSe}_2$ ), при 830–673 К (24–95 мол.%  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ ) – сумісної кристалізації твердих розчинів

$L \leftrightarrow \beta + \gamma + \sigma$ . Нижче за температури евтектичного перетворення 673 К усі сплави системи знаходяться у твердому стані ( $\beta + \gamma + \sigma$ ).

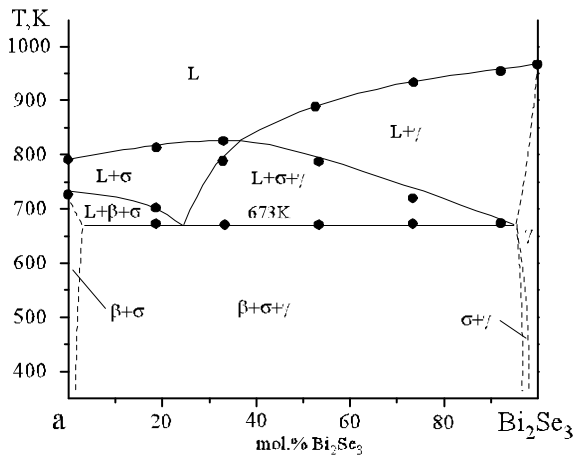


Рис.2. Діаграма стану політермічного перерізу „a”- $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  („a” – 25 мол.%  $\text{SnSe}_2$ , 75 мол.%  $\text{TlBiSe}_2$ )

За результатами, що одержано на основі математичних розрахунків та з врахуванням експериментальних даних термічного аналізу, побудовано проекцію поверхні ліквідусу на концентраційний трикутник квазіпотрійної системи  $\text{SnSe}_2$ - $\text{TlBiSe}_2$ - $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ . Детальний хід ліній моноваріантних рівноваг визначали за допомогою поліноміального аналізу на ЕОМ з наступною обробкою інтерполяційними сплайнами за Ньютоном. Залежність температур первинних кристалізацій  $\beta$ -,  $\gamma$ - та  $\sigma$ -твердих розчинів від концентрації

описується поліномом n-го ступеня  $y = a_0 + a_1X + a_2X^2 + a_3X^3 + \dots$ . Результати математичної обробки наведено в таблицях 2-11 та рис.4 а-в.

Діаграма стану цієї системи (рис.3) відноситься до типу діаграм стану з нонваріантною евтектичною рівновагою, що обмежена трьома квазіподвійними системами  $\text{SnSe}_2$ - $\text{TlBiSe}_2$ ,  $\text{TlBiSe}_2$ - $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  і  $\text{SnSe}_2$ - $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  евтектичного типу. У квазіпотрійній системі  $\beta$ -твердий розчин утворюється на основі станум(IV) селеніду,  $\gamma$ -твердий розчин – бісмут(III) селеніду,  $\sigma$ -твердий розчин – тернарної сполуки  $\text{TlBiSe}_2$ . Первинним кристалізаціям твердих розчинів відповідають поверхні:  $\text{SnSe}_2$ -e3-E1-e2- $\text{SnSe}_2$  ( $\beta$ -твердий розчин),  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ -e1-E1-e2- $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  ( $\gamma$ -твердий розчин) та  $\text{TlBiSe}_2$ -e1-E1-e3- $\text{TlBiSe}_2$  ( $\beta$ -твердий розчин). Поля первинних кристалізацій перетинаються вздовж ліній моноваріантних рівноваг e1-E1 (евтектичний процес  $L \leftrightarrow \sigma + \gamma$  проходить в інтервалі температур 920–673 К), e2-E1 (евтектичний процес  $L \leftrightarrow \beta + \gamma$  проходить в інтервалі температур 833–673 К), e3-E1 (евтектичний процес  $L \leftrightarrow \beta + \sigma$  проходить в інтервалі температур 727–673 К). Лінії моноваріантних рівноваг сходяться у нонваріантній евтектичній точці E1, яка характеризується рівновагою  $L \leftrightarrow \beta + \gamma + \sigma$ . Шляхом математичного моделювання встановлено координати точки E1: 49 мол.%  $\text{SnSe}_2$ , 24 мол.%  $\text{TlBiSe}_2$ , 27 мол.%  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ , 673 К.

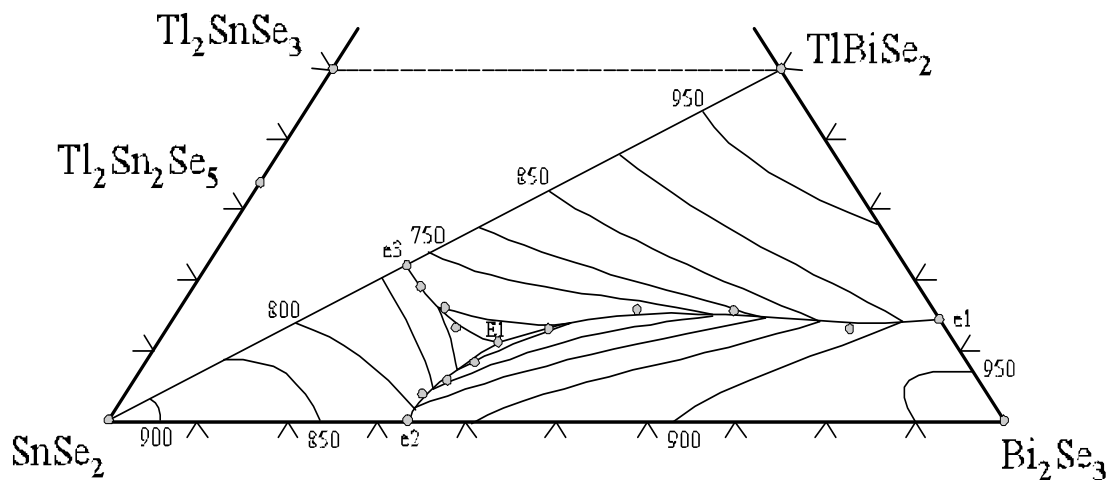


Рис.3. Проекція поверхні ліквідусу на концентраційний трикутник квазіпотрійної системи  $\text{SnSe}_2$ - $\text{TlBiSe}_2$ - $\text{Bi}_2\text{Se}_3$

Таблиця 2. Переріз a1–a1' (ізоконцентрата при 8 мол.% TlBiSe<sub>2</sub>)

	Поле первинної кристалізації												Координата перетину
	β-фази					γ-фази							
мол.%a1'	0	7,6	14,6	17,0	22,0	29,3	42,2	56,1	64,0	76,1	85,6	100	29,10
T,K	883	886	864	849	819	765	810	862	881	926	947	956	763,90
a <sub>0</sub>	882,95					663,21							
a <sub>1</sub>	2,85					4,01							
a <sub>2</sub>	-0,33					-0,04							
a <sub>3</sub>	3,77×10 <sup>-3</sup>					8,05×10 <sup>-4</sup>							
a <sub>4</sub>						-5,43×10 <sup>-6</sup>							
Γ <sub>xv</sub>	0,9995					0,9984							
S <sub>xv</sub>	1,7854					5,8010							

Таблиця 3. Переріз a2–a2' (ізоконцентрата при 11,9 мол.% TlBiSe<sub>2</sub>)

	Поле первинної кристалізації												Координата перетину
	β-фази					γ-фази							
мол.%a1'	0	3,6	11,1	18,8	26,5	40,2	53,9	69,3	75,0	84,8	88,4	100	29,10
T,K	861	876	862	813	746	776	832	892	904	936	939	948	763,90
a <sub>0</sub>	861,46					521,99							
a <sub>1</sub>	5,84					9,91							
a <sub>2</sub>	-0,61					-0,14							
a <sub>3</sub>	8,40×10 <sup>-3</sup>					1,63×10 <sup>-3</sup>							
a <sub>4</sub>						-7,69×10 <sup>-6</sup>							
Γ <sub>xv</sub>	0,9999					0,9994							
S <sub>xv</sub>	1,5586					3,8322							

Таблиця 4. Переріз a3–a3' (ізоконцентрата при 17,7 мол.% TlBiSe<sub>2</sub>)

	Поле первинної кристалізації												Координата перетину
	β-фази					γ-фази							
мол.%a3'	0	8,2	16,3	19,1	38,2	46,6	53,1	67,8	73,6	83,9	87,5	100	36,31
T,K	846	829	801	785	704	742	770	834	862	904	915	938	676,22
a <sub>0</sub>	845,79					343,58							
a <sub>1</sub>	-1,08					18,41							
a <sub>2</sub>	-0,11					-0,37							
a <sub>3</sub>						4,32×10 <sup>-3</sup>							
a <sub>4</sub>						-1,83×10 <sup>-5</sup>							
Γ <sub>xv</sub>	0,9993					0,9999							
S <sub>xv</sub>	1,8231					1,0108							

Таблиця 5. Переріз b1–b1' (ізоконцентрата при 7,5 мол.% Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>)

	Поле первинної кристалізації												Координата перетину
	β-фази					σ-фази							
мол.%b1'	0	10,1	19,7	29,5	38,8	46,2	53,0	64,5	76,5	88,3	100	40,33	
T,K	896	886	831	781	721	750	793	862	917	955	976	713,11	
a <sub>0</sub>	896,94					659,							
a <sub>1</sub>	0,78					-8,01							
a <sub>2</sub>	-0,25					0,36							
a <sub>3</sub>	3,02×10 <sup>-3</sup>					3,65×10 <sup>-3</sup>							
a <sub>4</sub>						1,17×10 <sup>-5</sup>							
Γ <sub>xv</sub>	0,9984					0,9999							
S <sub>xv</sub>	8,3952					0,9732							

Таблиця 6. Переріз b2–b2' (ізоконцентрата при 14,6 мол.% Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>)

	Поле первинної кристалізації												Координата перетину
	β-фази					σ-фази							
мол.%b2'	0	7,0	10,9	17,9	21,5	30,3	47,9	60,9	73,9	87,0	100	36,98	
T,K	871	865	849	817	795	738	778	855	914	953	973	697,82	
a <sub>0</sub>	871,24					335,82							
a <sub>1</sub>	0,56					11,75							
a <sub>2</sub>	-0,26					-0,05							
a <sub>3</sub>	3,12×10 <sup>-3</sup>					-2,34×10 <sup>-5</sup>							
Γ <sub>xv</sub>	0,9998					0,9999							
S <sub>xv</sub>	1,6301					0,4582							

Таблиця 7. Переріз b3–b3' (ізоконцентрата при 20,4 мол.%  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ )

мол.% b3'	Поле первинної кристалізації										Координата перетину
	β-фази				σ-фази						
Т,К	0	11,1	22,6	31,8	42,0	58,6	72,3	86,0	92,4	100	31,12
Т,К	860	819	722	682	740	844	907	949	957	970	674,61
$a_0$	863,87				634,15						
$a_1$	-4,51				-6,65						
$a_2$	-0,05				0,36498673						
$a_3$					$-4,10 \times 10^{-3}$						
$a_4$					$1,45 \times 10^{-5}$						
$r_{xy}$	0,9923				0,9999						
$S_{xy}$	8,5620				2,6848						

Таблиця 8. Переріз c1–c1' (ізоконцентрата при 11,2 мол.%  $\text{SnSe}_2$ )

мол.% c1'	Поле первинної кристалізації										Координата перетину	
	γ-фази				σ-фази							
Т,К	0	8,4	15,0	19,8	36,1	52,0	67,8	77,7	83,7	92,1	100	29,77
Т,К	950	948	939	923	894	923	942	948	953	954	956	880,55
$a_0$	949,75				791,96							
$a_1$	0,82				3,39							
$a_2$	-0,11				-0,01							
$a_3$					$-1,44 \times 10^{-4}$							
$a_4$					$8,40 \times 10^{-7}$							
$r_{xy}$	0,9966				0,9996							
$S_{xy}$	1,7514				1,1194							

Таблиця 9. Переріз c2–c2' (ізоконцентрата при 22,4 мол.%  $\text{SnSe}_2$ )

мол.% c2'	Поле первинної кристалізації										Координата перетину		
	γ-фази				σ-фази								
Т,К	0	3,4	10,8	15,3	23,3	35,2	45,0	63,6	74,8	81,2	91,0	100	40,06
Т,К	930	926	906	898	861	800	862	895	907	914	917	919	776,72
$a_0$	930,68				-433,06								
$a_1$	-1,958				60,95								
$a_2$	0,05				-1,06								
$a_3$	$-5,79 \times 10^{-3}$				$8,35 \times 10^{-3}$								
$a_4$	$8,70 \times 10^{-5}$				$-2,49 \times 10^{-5}$								
$r_{xy}$	0,9993				0,9997								
$S_{xy}$	4,1622				1,9197								

Таблиця 10. Переріз c3–c3' (ізоконцентрата при 33,4 мол.%  $\text{SnSe}_2$ )

мол.% c3'	Поле первинної кристалізації										Координата перетину
	γ-фази				σ-фази						
Т,К	0	9,0	18,0	29,0	43,3	57,3	70,7	78,7	90,0	100	46,19
Т,К	908	881	854	773	733	823	840	855	862	868	723,15
$a_0$	906,81				-103,02						
$a_1$	-1,23				30,23						
$a_2$	-0,14				-0,32						
$a_3$	$1,84 \times 10^{-3}$				$1,15 \times 10^{-3}$						
$r_{xy}$	0,9986				0,9997						
$S_{xy}$	7,5356				1,4686						

Таблиця 11. Переріз c4–c4' (ізоконцентрата при 44,4 мол.%  $\text{SnSe}_2$ )

мол.% c4'	Поле первинної кристалізації										Координата перетину
	γ-фази				σ-фази						
Т,К	0	11,0	16,0	23,0	40,0	45,6	67,0	74,4	89,0	100	42,59
Т,К	885	859	838	779	691	694	697	778	793	804	680,54
$a_0$	884,79				416,26						
$a_1$	0,44				8,45						
$a_2$	-0,28				-0,06						
$a_3$	$3,66 \times 10^{-3}$				$1,15 \times 10^{-4}$						
$r_{xy}$	0,9998				0,9989						
$S_{xy}$	3,2622				4,4374						

Примітка.  $r_{xy}$  – коефіцієнт парної кореляції,  $S_{xy}$  – середньоквадратичне відхилення, β-фаза на основі сполуки  $\text{SnSe}_2$ , γ-фаза на основі  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ , σ-фаза на основі  $\text{TlBiSe}_2$ .

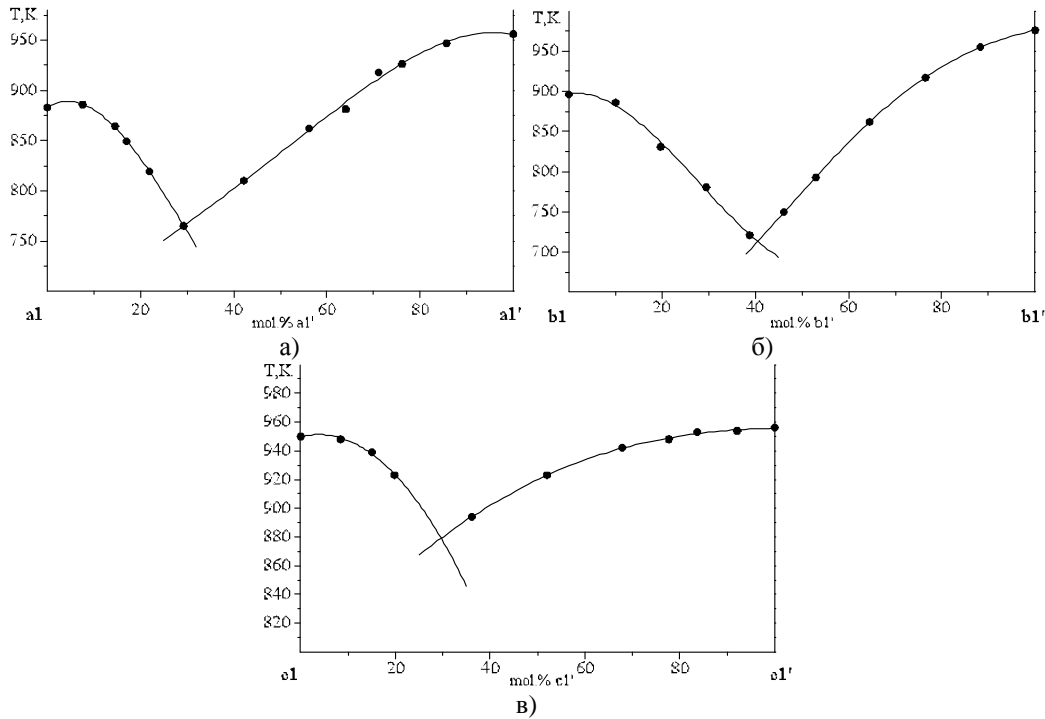


Рис.4. Перерізи квазіпотрійної системи  $\text{SnSe}_2\text{-TlBiSe}_2\text{-Bi}_2\text{Se}_3$ : а)  $a1\text{-}a1'$  (ізоконцентрація при 8 мол.%  $\text{TlBiSe}_2$ ), б)  $b1\text{-}b1'$  (ізоконцентрація при 7,5 мол.%  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ ), в)  $c1\text{-}c1'$  (ізоконцентрація при 11,2 мол.%  $\text{SnSe}_2$ )

Аналіз експериментальних даних та результатів, що одержано математичним шляхом, вказує на добру узгодженість між ними (максимальне значення середньоквадратичного відхилення  $S_{xy}$  експериментальних даних термічного аналізу від розрахункових складає 8,4).

Термографічні, рентгенівські дослідження потрійних сплавів, побудова діаграм стану політермічного перерізу, ізотерм ліквідусу дали можливість вперше побудувати просторову діаграму стану та описати характер фізико-хімічної взаємодії в квазіпотрійній системі  $\text{SnSe}_2\text{-TlBiSe}_2\text{-Bi}_2\text{Se}_3$  (рис.5).

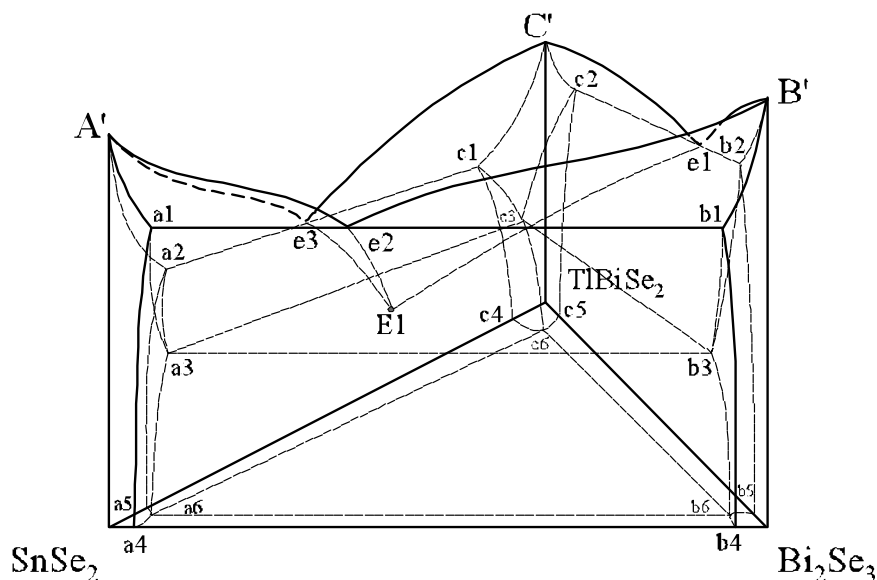


Рис.5. Просторова діаграма стану квазіпотрійної системи  $\text{SnSe}_2\text{-TlBiSe}_2\text{-Bi}_2\text{Se}_3$

Взаємодія в даній системі носить складний характер. Сторони квазіпотрійної системи утворюють три квазіподвійні

системи з евтектичною взаємодією:  $\text{SnSe}_2\text{-TlBiSe}_2$  (евтектика відповідає 45 мол.%  $\text{TlBiSe}_2$ , 727 K),  $\text{SnSe}_2\text{-Bi}_2\text{Se}_3$  (евтектика

відповідає 33 мол.%  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ , 833 K) і  $\text{TlBiSe}_2$ – $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  (евтектика відповідає 80 мол.%  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ , 920 K). У системі утворюються три граничних твердих розчинів, а саме  $\beta$  – на основі  $\text{SnSe}_2$ ,  $\gamma$  – на основі  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  і  $\sigma$  – на основі тернарної сполуки  $\text{TlBiSe}_2$ . Дана квазіпотрійна система описується трьома полями первинної кристалізації, що утворюють ліквідус системи:  $\beta$ -фази (обмежена лініями  $A'e_3-E1-e_2-A'$ ),  $\gamma$ -фази (обмежене лініями  $B'e_1-E1-e_2-B'$ ),  $\sigma$ -фази (обмежена лініями  $C'e_2-E1-e_3-C'$ ). Поля первинних кристалізацій перетинаються вздовж ліній моноваріантних рівноваг:  $e_1-E1$  (процес  $L \leftrightarrow \gamma + \sigma$ ),  $e_2-E1$  (процес  $L \leftrightarrow \beta + \gamma$ ),  $e_3-E1$  (процес  $L \leftrightarrow \beta + \sigma$ ). Лінії моноваріантних рівноваг сходяться в потрійній нонваріантній евтектичній точці  $E1$  (процес  $L \leftrightarrow \beta + \gamma + \sigma$ ). У підсолідусній частині знаходяться двофазні об'єми співіснування розплаву  $L$  з кристалами  $\beta$ - фази ( $L + \beta$ ),  $\gamma$ - фази ( $L + \gamma$ ) та  $\sigma$ -фази ( $L + \sigma$ ). Нижче ліквідусу лежать також поверхні вторинної кристалізації  $a_1e_2E_1a_3a_1$  і  $b_1e_2E_1b_3b_1$  ( $L + \beta + \gamma$ ),  $a_2e_3E_1a_3a_2$  і  $c_1e_3E_1c_3c_2$  ( $L + \beta + \sigma$ ),  $c_2e_1E_1c_3c_2$  і  $b_1e_1E_1b_3b_2$  ( $L + \gamma + \sigma$ ). Солідусом системи є граничні склади твердих розчинів на основі вихідних компоненті  $A'a_1a_3a_2A'$  ( $\beta$ -твердий розчин),  $B'b_1b_3b_2B'$  ( $\gamma$ -твердий розчин),  $C'c_1c_3c_2C'$  ( $\sigma$ -твердий розчин), поля завершення вторинної кристалізації  $a_1a_3b_3b_1$  ( $\beta + \gamma$ ),  $a_2a_3c_3c_1$  ( $\beta + \sigma$ ),  $b_2b_3c_3c_2$  ( $\gamma + \sigma$ ) і трикутник евтектичного процесу  $a_3b_3c_3$  ( $\beta + \gamma + \sigma$ ). Нижче евтектичного трикутника (673 K) знаходиться трифазна область  $\beta + \gamma + \sigma$ . Області гомогенності вихідних компонентів при температурі 423 K не перевищують 5–10 мол.% і обмежуються площинами:  $A'a_1a_3a_2A'$ ,  $a_1a_3a_6a_4a_1$ ,  $a_2a_3a_6a_5a_1$  (граничний твердий розчин на основі  $\beta$ -фази);  $B'b_1b_3b_2B'$ ,  $b_1b_3b_6b_4b_1$ ,  $b_2b_3b_6b_5b_2$  (граничний твердий розчин на

основі  $\gamma$ -фази);  $C'c_1c_3c_2C'$ ,  $c_1c_3c_6c_4c_1$ ,  $c_2c_3c_4c_5c_2$  (граничний твердий розчин на основі  $\sigma$ -фази).

#### Література

1. Уфимцев В.Б., Лобанов А.А. Гетерогенные равновесия в технологии полупроводниковых материалов. – М.: Металлургия. –1981. – 216с.
2. Барчий И.Е., Переш Е.Ю., Лазарев В.Б., Ворошилов Ю.В., Ткаченко В.И. Фазовые равновесия в системах  $\text{Tl}_2\text{Se}(\text{Te})$ – $\text{Bi}_2\text{Se}_3(\text{Te}_3)$ ,  $\text{Tl}_2\text{Bi}$ – $\text{Se}(\text{Te})$  и свойства образующихся соединений. //Неорган. материалы. –1988. Т.24, №11. –С.1791–1795.
3. Переш Е.Ю., Лазарев В.Б., Староста В.И. Свойства соединений, образующихся в системах  $\text{Tl}_2\text{C}^{\text{VI}}$ – $\text{B}^{\text{IV}}\text{C}^{\text{VI}}$ . //Неорган.материалы. –1986. –Т.22, №12. –С.1967–1971.
4. Али Аларик Готук, Бабанлы М.Б., Кулиев А.А. Исследование системы  $\text{Tl}_2\text{Se}$ – $\text{SnSe}_2$ . //Азерб. хим.журнал. –1977. -№6. –С.128–130.
5. Барчий И.Е., Глух О.С., Переш Е.Ю., Цигика В.В. Система  $\text{Tl}_4\text{GeSe}_4$ – $\text{Tl}_2\text{Se}$ – $\text{Tl}_4\text{SnSe}_4$  // ЖНХ.– 2005.– Т.50, №5.– С. 835–837.
6. Барчий І.Є., Глух О.С., Переш Є.Ю., Цигика В.В., Сабов М.Ю. Система  $\text{Tl}_2\text{GeSe}_3$ – $\text{Tl}_4\text{Ge}_x\text{Sn}_{1-x}\text{Se}_4$ – $\text{Tl}_2\text{SnSe}_3$  // Укр. хім. журнал.– 2006.– Т.72, №7.–С. 6–10.
7. Фам Вам Ньеу, Бабанлы М.Б., Кулиев А.А. Фазовые равновесия в системах  $\text{Tl}_4\text{GeSe}_4$ – $\text{Tl}_4\text{SnSe}_4$  и  $\text{Tl}_2\text{GeSe}_3$ – $\text{Tl}_2\text{SnSe}_3$ . // Неорган. материалы. –1985. Т.21, №12. –С.1961–1963.
8. Козьма А.А., Барчий І.Є., Переш Є.Ю., Барчий О.І. Триангуляція квазіпотрійної системи  $\text{Tl}_2\text{Se}$ – $\text{SnSe}_2$ – $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ . // Proceeding of IV International workshop “RNAOPM’2008”. Lutsk, June 1–5, 2008, p.40–42.
9. Берг Л.Г. Введение в термографию. М.: Наука, 1969. С.395.
10. Липсон Г., Стипл Г. Интерпретация порошковых рентгенограмм. М.: Мир, 1972. С.384.
11. Барчий І.Є. Математичне моделювання фазових рівноваг у квазітернарній системі  $\text{Tl}_2\text{S}$ – $\text{Tl}_2\text{Se}$ – $\text{Tl}_5\text{Se}_2\text{I}$ . // УХЖ. –2001. –Т.67, №11. –С.18–23.

## THE PHISICO-CHEMICAL INTERACTION IN THE $\text{SnSe}_2$ – $\text{TlBiSe}_2$ – $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ QUASITERNARY SYSTEM

Kozma A.A., Barchij I.E., Peresh E.Yu., Tzihika V.V.

The  $\text{SnSe}_2$ – $\text{TlBiSe}_2$ – $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  quasiternary system was obtained and investigated by DTA, X-ray diffraction, simplex methods. The liquidus surface projection, space diagram were plotted on the base of experimental temperature data and calculated results. Quasiternary system characterized by the nonvariant eutectic equilibria.