

про нелінійний характер залежності стабільності (ізоморфної ємності) ШПС сполук типу  $A_nB_nO_{3n+2}$  від товщини їх перовскітоподібних блоків. Дестабілізація (зменшення ізоморфної ємності) ШПС сполук типу  $A_nB_nO_{3n+2}$ , яка має місце при збільшенні числа ( $n > 4$ ) шарів октаедрів  $BO_6$  у перовскітоподібних блоках, обумовлена, вірогідно, як труднощами формування довгоперіодних ( $b \geq 3.1$  нм) високовпорядкованих ґраток, так і зменшенням "надлишку" йонів  $O^{2-}$  в перовскітоподібних блоках цих сполук і, відповідно, наближенням їх складу та будови їх ШПС до дуже термодинамічно стабільного перовскіту  $ABO_3$ .

Таким чином, у даній роботі визначені умови ізовалентного заміщення атомів РЗЕ в п'ятишаровій ШПС сполук  $CaLn_4Ti_5O_{17}$  по типу  $CaLn_{4-x}Ln^I_xTi_5O_{17}$  ( $Ln = La, Pr, Nd, Ln^I = Pr, Nd, Sm, Gd, Dy, Yb$ ), встановлено природу синтезованих фаз та показано, що розміри областей існування твердих розчинів  $CaLn_{4-x}Ln^I_xTi_5O_{17}$  з ШПС не залежать від типу атомів  $Ln^I$  і визначаються лише геометричним фактором (середнім йонним радіусом атомів А-позиції). Необхідними критеріями реалізації фаз типу  $CaLn_{4-x}Ln^I_xTi_5O_{17}$  з ШПС є нерівності:  $1.95(1) \leq \bar{R}_{A_{XII}}/R_{Ti_{VI}} \leq 2.02$  ( $Ln = La, Pr$ ) і  $\bar{R}_{A_{XII}}/R_{Ti_{VI}} = 1.92(1)$  для  $CaNd_{4-x}Ln^I_xTi_5O_{17}$ . Аналіз меж ізовалентного заміщення показав, що п'ятишарова ШПС  $CaLn_4Ti_5O_{17}$  є менш стабільною в порівнянні з чотиришаровою ШПС  $Ln_4Ti_4O_{14}$ .

**РЕЗЮМЕ.** Методами рентгенографії (рентгенофазовий аналіз, аналіз залежностей  $(a,b,c, V_{el.cell}) = f(\text{состава})$ ) определены условия изовалентного заме-

щення атомів РЗЕ в слоистой перовскитоподобной структуре (СЛПС)  $CaLn_4Ti_5O_{17}$  по типу  $CaLn_{4-x}Ln^I_xTi_5O_{17}$  ( $Ln = La, Pr, Nd, Ln^I = Pr, Nd, Sm, Gd, Dy, Yb$ ). Показано, что "дорастивание" перовскитом  $CaTiO_3$  пятого слоя октаэдров  $TiO_6$  в перовскитоподобных блоках  $Ln_4Ti_4O_{14}$  ( $Ln = La-Nd$ ) уменьшает стабильность СЛПС.

**SUMMARY.** By methods of roentgenography (X-ray phase analysis, analysis of dependences  $(a,b,c, V_{el.cell}) = f(\text{composition})$ ) the conditions of isovalent substitution of atoms REE in layer perovskite-like structure (LPS)  $CaLn_4Ti_5O_{17}$  on a type  $CaLn_{4-x}Ln^I_xTi_5O_{17}$  ( $Ln = La, Pr, Nd, Ln^I = Pr, Nd, Sm, Gd, Dy, Yb$ ) were determined. It is shown, that the "growing" of the fifth layer of octahedrons  $TiO_6$  by perovskite  $CaTiO_3$  in perovskite-like blocks  $Ln_4Ti_4O_{14}$  ( $Ln = La-Nd$ ) reduces the stability of LPS.

1. Lichtenberg F., Herrnberger A., Wiedenmann K., Mannhart J. // Progress in Solid State Chem. -2001. -29, № 1. -P. 1—70.
2. Nanot M., Queyroux F., Gilles J.-C. et al. // J. Sol. St. Chem. -1974. -11, № 4. -P. 272—284.
3. Nanot M., Queyroux F., Gilles J.-C. // Ibid. -1979. -28, № 2. -P. 137—147.
4. Nanot M., Queyroux F., Gilles J.-C. // Mat. Res. Bull. -1977. -12, № 9. -P. 915—922.
5. Герман М., Ковба Л.М., Штурм К. // Журн. неорг. химии. -1984. -29, № 9. -С. 2201—2205.
6. Сыч А.М., Макасова Р.В., Дидух И.Р., Тимов Ю.А. // Там же. -1988. -33, № 7. -С. 1819—1823.
7. Исупов В.А., Смирнова Е.П., Исупова Е.Н. и др. // Физ. тв. тела. -1977. -19, № 3. -С. 933—935.
8. Голубицкий В.М., Приседский В.В., Гринченко О.И. та ін. // Доп. АН УРСР. Сер. В. -1988. № 7. -С. 37—40.
9. Тимов Ю.О. Дис. ... докт. хим. наук. -Київ, 2003.
10. Shannon R.D. // Acta Crystallogr. -1976. -A32, № 5. -P. 751—767.

Київський національний університет ім. Тараса Шевченка

Надійшла 21.03.2005

УДК 546.541.12.017

**І.Є. Барчій, О.С. Глух, Є.Ю. Переш, В.В. Цигика, М.Ю. Сабов**

**СИСТЕМА  $Tl_2GeSe_3-Tl_4Ge_xSn_{1-x}Se_4-Tl_2SnSe_3$**

Класичними методами фізико-хімічного аналізу (ДТА, РФА) з використанням математичного моделювання на ЕОМ вивчено характер фазових рівноваг у системі  $Tl_2GeSe_3-Tl_4Ge_xSn_{1-x}Se_4-Tl_2SnSe_3$  і побудовано відповідну просторову діаграму стану.

Розвиток сучасної напівпровідникової техніки вимагає неперервного пошуку нових перспективних матеріалів. При цьому на особливу увагу

заслужують складні халькогеніди, яким притаманна доступна технологічність, хороша відтворюваність результатів, анізотропія властивостей,

© І.Є. Барчій, О.С. Глух, Є.Ю. Переш, В.В. Цигика, М.Ю. Сабов, 2006

висока фоточутливість. Дана робота є продовженням вивчення фазових рівноваг у квазіпотрійній системі  $\text{Tl}_2\text{Se—GeSe}_2\text{—SnSe}_2$ . Фазові рівноваги в квазіподвійних системах  $\text{Tl}_2\text{Se—Ge(Sn)Se}_2$  були вивчені раніше [1—4]. За літературними даними вони характеризуються наявністю проміжних тернарних сполук типу  $\text{Tl}_4\text{B}^{\text{IV}}\text{C}^{\text{VI}}_4$ ,  $\text{Tl}_2\text{B}^{\text{IV}}\text{C}^{\text{VI}}_3$  і  $\text{Tl}_2\text{B}^{\text{IV}}\text{C}^{\text{VI}}_5$ . Взаємодія між тернарними сполуками  $\text{Tl}_4\text{GeSe}_4$  і  $\text{Tl}_4\text{SnSe}_4$  приводить до утворення на їх основі неперервних рядів твердих розчинів. Згідно з роботою [5] система  $\text{Tl}_2\text{SnSe}_3\text{—Tl}_2\text{GeSe}_3$  характеризується утворенням неперервних рядів твердих розчинів з мінімумом на кривих ліквідуса та солідуса (30 % мол.  $\text{Tl}_2\text{SnSe}_3$ ) при температурі 630 К. Внаслідок суперечливості літературних даних щодо характеру плавлення сполук  $\text{Tl}_2\text{Ge(Sn)Se}_3$ , а відтак і типу взаємодії в системі  $\text{Tl}_2\text{GeSe}_3\text{—Tl}_4\text{GeSe}_4\text{—Tl}_4\text{SnSe}_4\text{—Tl}_2\text{SnSe}_3$ , доцільним було уточнення істинності цих фактів, що складало мету даної роботи.

Синтез вихідних бінарних селенідів талію (I), германію (IV), стануму (IV) проводили з елементарних компонентів [6—8]. Для цього використовували компоненти наступної чистоти: талій марки Тl-000, германій, станум ОВЧ-000, селен ос.ч.17-3. Одержані селеніди додатково піддавали очистці методом зонної перекристалізації. Контроль за чистотою здійснювали хіміко-спектральним аналізом на приладі ІСП-30. Ступінь чистоти вихідних речовин (за вмістом домішок Al, Fe, Cd, Cu, Ag, Bi, Pb, Si)  $2.1 \cdot 10^{-4}$ — $3.4 \cdot 10^{-5}$  % мас. У ході виконання роботи використовували диференціальний термічний (ДТА) та рентгенівський фазовий (РФА) аналізи, а також метод математичного моделювання фазових рівноваг. ДТА здійснювали за методикою [9]. Контроль за швидкістю нагрівання та охолодження (250—320 град/год) проводили з використанням програмного пристрою РІФ-101. Температуру реєстрували за допомогою хромель-алюмелевої термопари з точністю  $\pm 5$  К. РФА проводили методом порошку на дифрактометрі ДРОН-3 ( $\text{CuK}\alpha$ -випромінювання, Ni-фільтр) [10]. Інтенсивність рефлексів оцінювали за площею піків і нормували за стобальною шкалою. Математичне моделювання процесів здійснювали за допомогою метода "рухомих" симплексних трикутників [11].

Для дослідження взаємодії в системі  $\text{Tl}_2\text{GeSe}_3\text{—Tl}_4\text{GeSe}_4\text{—Tl}_4\text{SnSe}_4\text{—Tl}_2\text{SnSe}_3$  було синтезовано 43 потрійних сплави. Склад сплавів підбирали таким чином, щоб вони лягали на перерізи  $\text{Tl}_2\text{GeSe}_3\text{—Tl}_2\text{SnSe}_3$ ,  $\text{Tl}_2\text{SnSe}_3\text{—e3}$  (65 % мол.  $\text{Tl}_2\text{Se}$ , 35 % мол.  $\text{GeSe}_2$ ), відповідали вузлам симплекс-

них трикутників і дали можливість дослідити межі існування граничних твердих розчинів на основі тернарних сполук. Синтез сплавів здійснювали шляхом сплавлення необхідних кількостей попередньо одержаних селенідів  $\text{Tl}_2\text{Se}$ ,  $\text{GeSe}_2$ ,  $\text{SnSe}_2$  однотемпературним методом у вакуумованих до 0.13 Па кварцевих ампулах. Максимальна температура синтезу складала 763 К (2 доби). Нагрівання до максимальної температури здійснювали зі швидкістю 100 град/год. Гомогенізуючий відпал проводили при температурі 423 К протягом 240 год. Одержані сплави досліджували методами ДТА та РФА із залученням математичного моделювання.

Система  $\text{Tl}_2\text{GeSe}_3\text{—Tl}_2\text{SnSe}_3$  (рис. 1, а) є квазібінарним перерізом досліджуваної системи  $\text{Tl}_2\text{GeSe}_3\text{—Tl}_4\text{Ge}_x\text{Sn}_{1-x}\text{Se}_4\text{—Tl}_2\text{SnSe}_3$ , відноситься до діаграм стану з евтектичним типом взаємодії (V-й тип за Розебомом). Вона перетинає поля первинних кристалізацій  $\delta$ - та  $\epsilon$ -фаз, які являють собою граничні тверді розчини на основі вихідних тернарних сполук  $\text{Tl}_2\text{GeSe}_3$  та  $\text{Tl}_2\text{SnSe}_3$  відповідно. Ліквідус системи утворюють гілки первинних кристалізацій кристалів  $\delta$ - та  $\epsilon$ -фаз, які перетинаються в нонваріантній евтектичній точці  $e5$  (перевальна точка Ван-Рейна), яка має координати 35 % мол.  $\text{Tl}_2\text{SnSe}_3$ , 645 К. Солідус системи утворюють гілки закінчення кристалізації  $\delta$ -фази (0—25 % мол.  $\text{Tl}_2\text{SnSe}_3$ ),  $\epsilon$ -фази (55—100 % мол.  $\text{Tl}_2\text{SnSe}_3$ ), а також евтектична горизонталь (25—55 % мол.  $\text{Tl}_2\text{SnSe}_3$ ), що характеризується проходженням нонваріантного рівноважного процесу  $L \leftrightarrow \delta + \epsilon$ . Досліджувана система описується шістьма фазовими полями: однофазними — розплав L,  $\delta$ -граничний твердий розчин,  $\epsilon$ -граничний твердий розчин, двофазними областями  $L + \delta$ ,  $L + \epsilon$  і  $\delta + \epsilon$ . При температурі евтектичного перетворення 645 К ширина граничних твердих розчинів  $\delta$ - та  $\epsilon$ -фаз досягає  $\approx 25$  та 55 % мол. відповідно. З пониженням температури спостерігається звуження області взаємної розчинності вихідних сполук, які, згідно з даними РФА зразків, відпалених при 423 К, не перевищують 15 та 35 % мол. відповідно.

Система  $e3\text{—Tl}_2\text{SnSe}_3$  (рис. 1, б) є політермічним перерізом системи  $\text{Tl}_2\text{GeSe}_3\text{—Tl}_4\text{Ge}_x\text{Sn}_{1-x}\text{Se}_4\text{—Tl}_2\text{SnSe}_3$ , перетинає поля первинної кристалізації  $\sigma$ -фази на основі твердих розчинів  $\text{Tl}_4\text{Ge}_x\text{Sn}_{1-x}\text{Se}_4$  і  $\epsilon$ -фази — на основі тернарної сполуки  $\text{Tl}_2\text{SnSe}_3$ . Гілки первинних кристалізацій перетинаються в точці з координатами: 47 % мол.  $\text{Tl}_2\text{SnSe}_3$ , 618 К. Вище температури 609 К (температура евтектичної площини досліджуваної ква-

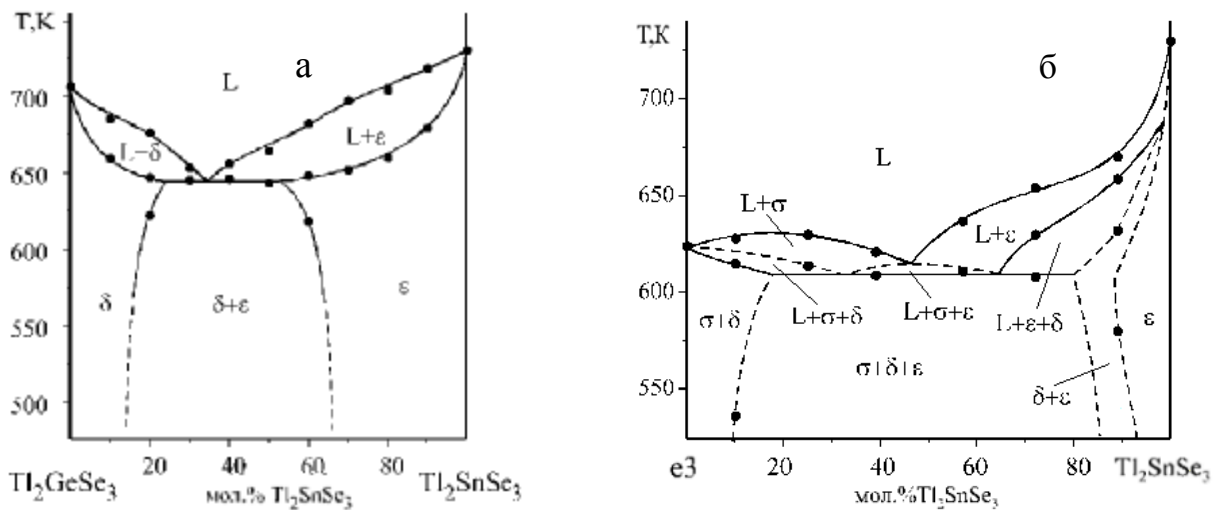


Рис. 1. Діаграми стану квазіподвійної системи  $\text{Tl}_2\text{GeSe}_3$ — $\text{Tl}_2\text{SnSe}_3$  (а) і політермічного перерізу  $e_3$ — $\text{Tl}_2\text{SnSe}_3$  (б).

зіпотрійної системи) і нижче температури первинної кристалізації знаходяться дві двофазні області співіснування рідини і первинних виділень  $\delta$ - і  $\epsilon$ -фаз ( $L+\sigma$ ,  $L+\epsilon$ ), а також три трифазні області, які відповідають вторинній кристалізації сплавів ( $L+\delta+\sigma$ ,  $L+\epsilon+\sigma$ ,  $L+\delta+\epsilon$ ). Солідус системи утворюють гілки закінчення первинних виділень  $\epsilon$ -кристалів (97—100 % мол.  $\text{Tl}_2\text{SnSe}_3$ , 682—730 K), сумісної вторинної кристалізації  $\epsilon$ - і  $\sigma$ -фаз (83—97 % мол.  $\text{Tl}_2\text{SnSe}_3$ , 609—682 K), сумісної вторинної кристалізації  $\delta$ - і  $\epsilon$ -фаз (0—14 % мол.  $\text{Tl}_2\text{SnSe}_3$ , 624—609 K), а також евтектична горизонталь (14—83 % мол.  $\text{Tl}_2\text{SnSe}_3$ , 609 K). Нижче температури евтектичного перетворення трифазна область співіснування кристалів ( $\delta+\epsilon+\sigma$ ) поділяє собою дві двофазні області співіснування кристалів ( $\delta+\sigma$  і  $\delta+\epsilon$ ). Область гомогенності тернарної сполуки  $\text{Tl}_2\text{SnSe}_3$  при температурі гомогенізуючого відпалу 423 K не перевищує 7 % мол.

Просторова діаграма стану системи  $\text{Tl}_2\text{GeSe}_3$ — $\text{Tl}_4\text{Ge}_x\text{Sn}_{1-x}\text{Se}_4$ — $\text{Tl}_2\text{SnSe}_3$  представлена на рис. 2. Сторони даної псевдотрикомпонентної системи, яка є частковою вторинною системою загальної квазіпотрійної системи  $\text{Tl}_2\text{Se}$ — $\text{GeSe}_2$ — $\text{SnSe}_2$ , утворюють три квазіподвійні системи евтектичного типу:  $\text{Tl}_2\text{GeSe}_3$ — $\text{Tl}_4\text{GeSe}_4$  (евтектика  $e_3$  відповідає 35 % мол.  $\text{GeSe}_2$ , 624 K),  $\text{Tl}_2\text{SnSe}_3$ — $\text{Tl}_4\text{SnSe}_4$  (евтектика  $e_4$  відповідає 40 % мол.  $\text{SnSe}_2$ , 694 K),

$\text{Tl}_2\text{GeSe}_3$ — $\text{Tl}_2\text{SnSe}_3$  (евтектика  $e_5$  відповідає 35 % мол.  $\text{Tl}_2\text{SnSe}_3$ , 645 K) і систему  $\text{Tl}_4\text{GeSe}_4$ — $\text{Tl}_4\text{SnSe}_4$ , яка характеризується утворенням необмежених рядів твердих розчинів.

Поверхня ліквідусу системи складається із трьох поверхонь первинної кристалізації  $\sigma$ - (на основі твердих розчинів  $\text{Tl}_4\text{Ge}_x\text{Sn}_{1-x}\text{Se}_4$ ),  $\delta$ - (на основі  $\text{Tl}_2\text{GeSe}_3$ ) і  $\epsilon$ -кристалів (на основі тернарної сполуки  $\text{Tl}_2\text{SnSe}_3$ ). Ці поверхні перетинаються вздовж ліній подвійних евтектик  $e_3$ — $E_1$  (рів-

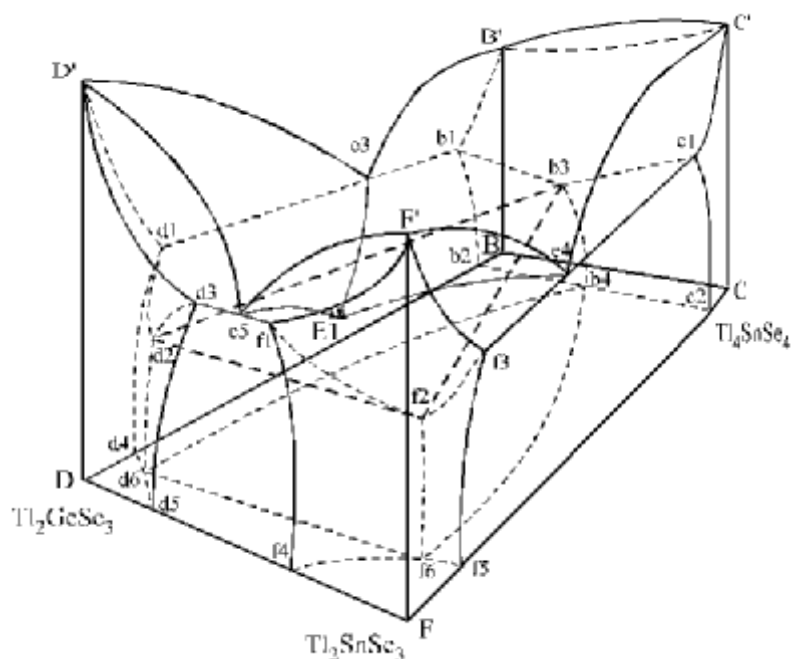


Рис. 2. Просторова діаграма стану системи  $\text{Tl}_2\text{GeSe}_3$ — $\text{Tl}_4\text{Ge}_x\text{Sn}_{1-x}\text{Se}_4$ — $\text{Tl}_2\text{SnSe}_3$ .

новажний процес  $L \leftrightarrow \delta + \sigma$ ,  $e_4 - E_1$  (рівноважний процес  $L \leftrightarrow \epsilon + \sigma$ ),  $e_5 - E_1$  (рівноважний процес  $L \leftrightarrow \delta + \epsilon$ ), які сходяться у точці потрійної евтектики  $E_1$  на евтектичній площині  $d_2b_3f_2d_2$  (одна із поверхонь солідусу даної системи). Рівноважні процеси на даних лініях відбуваються в інтервалі температур 624—609 К ( $e_3 - E_1$ ), 694—609 К ( $e_4 - E_1$ ), 645—609 К ( $e_5 - E_1$ ), тому вони є лініями моноваріантних рівноваг. У точці потрійної евтектики  $E_1$  (57 % мол.  $Tl_2Se$ , 28 % мол.  $GeSe_2$ , 15 % мол.  $SnSe_2$ , 609 К) проходить неваріантний евтектичний процес  $L \leftrightarrow \delta + \epsilon + \sigma$ .

Ліквідус системи утворюють поверхні первинних кристалізацій:  $\sigma$ -фази —  $B'C'e_4E_1e_3B'$ ,  $\delta$ -фази —  $D'e_3E_1e_5D'$ ,  $\epsilon$ -фази —  $F'e_4E_1e_5F'$ . Процес первинної кристалізації у потрійній конденсованій системі є диваріантним ( $C = K - \Phi + 1 = 3 - 2 + 1 = 2$ ) і проходить в об'ємах, яких за кількістю компонентів є три:  $L + \sigma$ ,  $L + \delta$ ,  $L + \epsilon$ . Дані об'єми зверху обмежені поверхнею ліквідусу, а знизу — лінійчатими поверхнями початку вторинних виділень. Об'єми вторинних виділень  $L + \delta + \epsilon$ ,  $L + \delta + \sigma$  і  $L + \epsilon + \sigma$  утворюються сторонами конодних трикутників, які рухаються від евтектичних горизонталей  $d_3 - f_1$  (система  $Tl_2GeSe_3 - Tl_2SnSe_3$ ),  $d_1 - b_1$  (система  $Tl_2GeSe_3 - Tl_4GeSe_4$ ) і  $f_3 - c_1$  (система  $Tl_2SnSe_3 - Tl_4SnSe_4$ ) у напрямку потрійної евтектики  $E_1$ . Трифазні об'єми закінчення вторинних кристалізацій обмежені знизу конодними трикутниками ( $d_2E_1b_3d_2$ ,  $d_2E_1f_2d_2$ ,  $f_2E_1b_3f_2$ ), що розташовані на евтектичній площині. Солідус системи утворюється трьома поверхнями закінчення кристалізації  $\sigma$ -кристалів ( $B'C'e_1b_3b_1B'$ ),  $\delta$ -кристалів ( $D'd_1d_2d_3D'$ ),  $\epsilon$ -кристалів ( $F'f_1f_2f_3F'$ ), трьох поверхонь закінчення сумісної кристалізації  $\delta + \epsilon$  ( $d_3d_2f_2f_1e_5d_3$ ),  $\delta + \sigma$  ( $d_1d_2b_3b_1e_3d_1$ ),  $\epsilon + \sigma$  ( $f_3f_2b_3c_1e_4f_3$ ), а також евтектичною площиною  $\delta + \epsilon + \sigma$  ( $d_2b_3f_2d_2$ ). При температурах нижчих, ніж температура потрійної евтектики 609 К, усі сплави знаходяться у твердому стані.

Система  $Tl_2GeSe_3 - Tl_4Ge_xSn_{1-x}Se_4 - Tl_2SnSe_3$  характеризується наступними рівноважними процесами: неваріантний процес плавлення  $Tl_2GeSe_3$  (точка  $D'$ ) —  $Tl_2GeSe_{3(sol)} \leftrightarrow Tl_2GeSe_{3(liq)}$  (706 К); неваріантний процес плавлення  $Tl_2SnSe_3$  (точка  $F'$ ) —  $Tl_2SnSe_{3(sol)} \leftrightarrow Tl_2SnSe_{3(liq)}$  (730 К); неваріантний процес плавлення  $Tl_4GeSe_4$  (точка  $B'$ ) —  $Tl_4GeSe_{4(sol)} \leftrightarrow Tl_4GeSe_{4(liq)}$  (661 К); неваріантний процес плавлення  $Tl_4SnSe_4$  (точка  $C'$ ) —  $Tl_4SnSe_{4(sol)} \leftrightarrow Tl_4SnSe_{4(liq)}$  (715 К); потрійний неваріантний евтектичний процес (точка  $E_1$ ) —  $L \leftrightarrow \delta + \epsilon + \sigma$  (609 К); подвійний неваріантний евтектичний процес (точка  $e_3$ ) —  $L \leftrightarrow \delta + \sigma$  (624 К);

подвійний неваріантний евтектичний процес (точка  $e_4$ ) —  $L \leftrightarrow \epsilon + \sigma$  (694 К); подвійний неваріантний евтектичний процес (точка  $e_5$ ) —  $L \leftrightarrow \delta + \epsilon$  (645 К); моноваріантний евтектичний процес (лінія  $e_3 - E_1$ ) —  $L \leftrightarrow \delta + \sigma$  (інтервал температур 624—609 К); моноваріантний евтектичний процес (лінія  $e_4 - E_1$ ) —  $L \leftrightarrow \epsilon + \sigma$  (інтервал температур 694—609 К); моноваріантний евтектичний процес (лінія  $e_5 - E_1$ ) —  $L \leftrightarrow \delta + \epsilon$  (інтервал температур 645—609 К). Усі три-, дво- і однофазні об'єми, які присутні на просторовій діаграмі стану систе-

**Характеристика об'ємів існування одно-, дво- і трифазних областей системи  $Tl_2GeSe_3 - Tl_4Ge_xSn_{1-x}Se_4 - Tl_2SnSe_3$**

Область	Об'єм	Область	Об'єм
$\sigma$	$B'-C'-c_1-b_3-b_1-B'$ ( $Tl_4Ge_xSn_{1-x}Se_4$ )	$\delta$	$D'-d_1-d_2-d_3-D'$ ( $Tl_2GeSe_3$ )
	$B'-b_1-b_2-B-B'$		$D'-d_3-d_5-D-D'$
	$C'-c_1-c_2-C-C'$		$D'-d_1-d_4-D-D'$
	$b_1-b_2-b_4-b_3-b_1$		$d_1-d_2-d_6-d_4-d_1$
	$c_1-c_2-b_4-b_3-c_1$		$d_3-d_2-d_6-d_5-d_3$
$\epsilon$	$F'-f_1-f_2-f_3-F'$ ( $Tl_2SnSe_3$ )	$L + \sigma$	$B'-C'-c_1-b_3-b_1-B'$ $B'-b_1-e_3-B'$ $C'-c_1-e_4-C'$
	$F'-f_1-f_4-F-F'$		$b_1-e_3-E_1-b_3-b_1$ $c_1-e_4-E_1-b_3-c_1$ $B'-C'-e_4-E_1-e_3-B'$
	$F'-f_3-f_5-F-F'$		
	$f_1-f_2-f_6-f_4-f_1$	$L + \epsilon$	$F'-f_1-f_2-f_3-F'$ $F'-e_5-f_1-F'$ $F'-e_4-f_3-F'$ $f_1-e_5-E_1-f_2-f_1$ $f_3-e_4-E_1-f_2-f_3$ $F'-e_5-E_1-e_4-F'$
	$f_3-f_2-f_6-f_5-f_3$		
$L + \delta$	$D'-d_1-d_2-d_3-D'$ $D'-d_1-e_3-D'$ $D'-d_3-d_5-D'$ $d_1-e_3-E_1-d_2-d_1$ $d_3-e_5-E_1-d_2-d_3$ $D'-e_3-E_1-e_5-D'$	$\epsilon + \sigma$	$c_1-b_3-f_2-f_3-c_1$ $b_3-f_2-f_6-b_4-b_3$ $c_1-b_3-b_4-c_2-c_1$ $f_3-f_2-f_6-f_5-f_3$ $f_3-c_1-c_2-f_5-f_3$
$\delta + \sigma$	$d_1-d_2-b_3-b_1-d_1$ $d_2-b_3-b_4-d_6-d_2$ $d_1-d_2-d_6-d_4-d_1$ $b_1-b_2-b_4-b_3-b_1$ $d_1-b_1-b_2-d_4-d_1$	$L + d + \sigma$	$e_3-d_1-d_2-E_1-e_3$ $e_3-b_1-b_3-E_1-e_3$ $d_1-d_2-b_3-b_1-e_3-d_1$ $d_2-E_1-b_3-d_2$
$\delta + \epsilon$	$d_3-f_1-f_2-d_2-d_3$ $d_2-f_2-f_6-d_6-d_2$ $d_3-d_2-d_6-d_5-d_3$ $f_1-f_2-f_6-f_4-f_1$ $d_3-f_1-f_4-d_5-d_3$	$L + \delta + \epsilon$	$e_5-d_3-d_2-E_1-e_5$ $e_5-f_1-f_2-E_1-e_5$ $d_3-d_2-f_2-f_1-e_5-d_3$ $d_2-E_1-f_2-d_2$
$L + \epsilon + \sigma$	$e_4-c_1-b_3-E_1-e_4$ $e_4-f_3-f_2-E_1-e_4$ $f_3-f_2-b_3-c_1-e_4-f_3$ $f_2-E_1-b_3-f_2$		
$\delta + \epsilon + \sigma$	$d_2-b_3-f_2-d_2$ $d_2-f_2-f_6-d_6-d_2$ $d_2-b_3-b_4-d_6-d_2$ $f_2-b_3-b_4-f_6-f_2$		

ми  $Tl_2GeSe_3-Tl_4Ge_xSn_{1-x}Se_4-Tl_2SnSe_3$ , наведено в таблиці.

Утворення нових проміжних тетраарних сполук у системі  $Tl_2GeSe_3-Tl_4Ge_xSn_{1-x}Se_4-Tl_2SnSe_3$  не зафіксовано.

**РЕЗЮМЕ.** Классическими методами физико-химического анализа (ДТА, РФА) с использованием математического моделирования на ЭВМ изучен характер фазовых равновесий в системе  $Tl_2GeSe_3-Tl_4Ge_xSn_{1-x}Se_4-Tl_2SnSe_3$  і построена соответствующая пространственная диаграмма состояния.

**SUMMARY.** The binary  $Tl_2Se$ ,  $GeSe_2$ ,  $SnSe_2$  compounds and ternary alloys which formed on the base of them were obtained and investigated by DTA, X-ray diffraction methods. The phase diagrams of  $Tl_2SnSe_3-Tl_2GeSe_3$  quasibinary system,  $e_3-Tl_2SnSe_3$  polythermal section and the space diagram of  $Tl_2GeSe_3-Tl_4Ge_xSn_{1-x}Se_4-Tl_2SnSe_3$  quasiternary system were plotted on the base of experimental temperature data and calculated results by simplex method.

Ужгородський національний університет

Надійшла 05.03.2005

УДК 544.726+541.183

**Т.В. Яценко, Т.В. Мальцева, А.В. Пальчик, В.Ю. Атаманюк, В.Н.Беляков**

### **ОПРЕДЕЛЕНИЕ УДЕЛЬНОЙ ПОВЕРХНОСТИ ОКСИГИДРАТОВ ЭЛЕМЕНТОВ Ш-IV ГРУПП ПО ДАННЫМ ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКОГО ТИТРОВАНИЯ**

Для оксигидратов Al (III), Ti (IV), Zr (IV) и Sn (IV), синтезированных с использованием золь-гель методики, с помощью метода Парсонса-Зобеля рассчитаны величины удельной поверхности ( $S$ ). Эти данные сопоставлены с аналогичными, полученными методом тепловой десорбции азота. Найдено, что расхождение значений  $S$  находится в пределах погрешности методов и составляет не более 10 %. Показана возможность применения метода Парсонса-Зобеля для определения удельной поверхности и максимальной сорбции в растворах для мезопористых аморфных оксигидратных сорбентов.

Оксиды алюминия, титана, циркония и олова весьма перспективны в качестве сорбентов, ионообменников, материалов для хроматографии и изготовления мембран [1—3]. Они применяются как катализаторы и носители катализаторов [4] во многих каталитических процессах органического и нефтехимического синтеза. В частности, эти оксиды эффективны в процессах дегидрирования углеводов, дециклизации, получения нитрилов, конверсии сульфоксидов и многих других [4].

В последнее время наблюдается повышенный интерес к использованию указанных оксидов и композиционных материалов на их основе в элект-

1. *Бабанлы М.Б., Кулиев Н.А.* // Журн. неорган. химии. -1983. -**28**, № 6. -С. 1557—1560.
2. *Переш Е.Ю. и др.* // Там же. -1982. -**27**, № 2. -С. 473—476.
3. *Переш Е.Ю., Лазарев В.Б., Староста В.И.* // Неорган. материалы. -1986. -**22**, № 12. -С. 1967—1971.
4. *Али Аларик Готук, Бабанлы М.Б., Кулиев А.А.* // Азерб. хим. журн. -1977. -№ 6. -С. 128—130.
5. *Фам Вам Нъеу, Бабанлы М.Б., Кулиев А.А.* // Неорган. материалы. -1985. -**21**, № 12. -С. 1961—1963.
6. *Ритан Р., Читяну И.* Неорганическая химия. -М.: Мир, 1971. -Т. 1. -С. 560.
7. *Карбанов С.Г., Зломанов В.П., Новоселова А.В.* // Вестн. МГУ. Химия. -1968. -№ 3. -С. 96—98.
8. *Караханова М.И., Пашикин А.С., Новоселова А.В.* // Неорган. материалы. -1966. -**2**, № 7. -С. 1186—1189.
9. *Берг Л.Г.* Введение в термографию. -М.: Наука, 1969. -С. 395.
10. *Литсон Г., Ступл Г.* Интерпретация порошковых рентгенограмм. -М.: Мир, 1972. -С. 384.
11. *Барчий І.Є.* // Укр. хим. журн. -2001. -**67**, № 11. -С. 18—23.

рохимических и электрокаталитических процессах, перспективных для решения задач охраны окружающей среды [5, 6]. Практически все указанные процессы с участием дисперсных оксидов сопровождаются адсорбцией реагента, которая зависит от текстуры пористости и количества активных центров, приходящихся на единицу поверхности. Поэтому во всех случаях при изучении указанных реакций необходимо принимать во внимание параметры, характеризующие поверхность.

Недавно разработанный метод определения удельной поверхности ( $S$ ) оксидов [7], получивший название метод Парсонса-Зобеля и основан-

© Т.В. Яценко, Т.В. Мальцева, А.В. Пальчик, В.Ю. Атаманюк, В.Н.Беляков, 2006