

РОЗДІЛ I. Неорганічна хімія. 16, 2010

УДК 546.536.42

І. Є. Барчій – доктор хімічних наук, професор кафедри неорганічної хімії Ужгородського національного університету;
М. Ю. Сабов – кандидат хімічних наук, доцент кафедри неорганічної хімії Ужгородського національного університету;
О. С. Глух – кандидат хімічних наук, науковий співробітник Науково-дослідного інституту фізики і хімії твердого тіла Ужгородського національного університету;
Т. О. Малаховська-Росоха – молодший науковий співробітник Науково-дослідного інституту фізики і хімії твердого тіла Ужгородського національного університету

Нові термоелектричні матеріали на основі твердих розчинів складних сполук системи $Tl_2Te-PbTe-Bi_2Te_3$

Роботу виконано на кафедрі неорганічної хімії та в Інституті фізики і хімії твердого тіла УжНУ

Проведено дослідження характеру фізико-хімічної взаємодії на квазібінарних перерізах системи $Tl_2Te-PbTe-Bi_2Te_3$, підібрано раціональні склади, технологічні умови й одержано зразки тернарних телуридів і твердих розчинів на їх основі, для яких вивчено фізико-хімічні та термоелектричні властивості.

Ключові слова: квазібінарний переріз, твердий розчин, параметри дисоціації, хімічний зв'язок, термоелектричні параметри, диференціальний термічний аналіз (ДТА), рентгенівський фазовий аналіз (РФА).

Барчій І. Є., Сабов М. Ю., Глух О. С., Малаховська-Росоха Т. О. Новые термоэлектрические материалы на основе твердых растворов сложных соединений системы $Tl_2Te-PbTe-Bi_2Te_3$. Проведено исследование характера физико-химического взаимодействия на квазибинарных перерезах системы $Tl_2Te-PbTe-Bi_2Te_3$, подобрано рациональные составы, технологические условия и получены образцы тернарных телуридов и твердых растворов на их основе, для которых изучены физико-химические и термоэлектрические свойства.

Ключевые слова: квазибинарный перерез, твердый раствор, параметры диссоциации, химическая связь, термоэлектрические параметры, дифференциальный термический анализ (ДТА), рентгеновский фазовый анализ (РФА).

Barchiy I. E., Sabov M. Yu., Glukh O. S., Malakhovska-Rosoha T. O. New Thermoelectric Materials Based on Solid Solutions of Compounds $Tl_2Te-PbTe-Bi_2Te_3$ System. The physico-chemical interaction on the quasibinary sections of $Tl_2Te-PbTe-Bi_2Te_3$ system have been investigated, the materials of ternary telluride's and solid solutions on which based were growth, some physico-chemical and thermoelectric properties were established.

Key words: quasibinary sections, solid solution, parameters of dissociation, chemical connection, thermo-electric parameters, differential thermoanalysis, x-ray photography phase analysis.

Постановка наукової проблеми та її значення. Постійно зростаючий інтерес до пошуку нових напівпровідникових термоелектричних елементів зумовлений тим, що сучасні “класичні” термоелектричні перетворювачі енергії на основі халькогенідів бісмуту та плюмбуму мають досить низькі показники термоелектричної ефективності. Ефективні термоелектричні матеріали необхідно шукати серед складних напівпровідників, які утворюються халькогенідами металів IV–V періодів, які повинні мати високі значення фактору потужності, що зумовлений високою концентрацією носіїв та їх великою ефективною масою, проте з низькою теплопровідністю, оскільки кристалічна структура побудована з важких атомів. Цей термоелектричний матеріал повинен містити слабко зв'язані атоми, які здатні вільно обертатися та коливатися в обмеженому об'ємі кристалічної ґратки. Такі атоми будуть ефективно розсіювати фонони, понижуючи теплопровідність, і суттєво не впливатимуть на електропровідність, яка забезпечується ковалентно-пов'язаним каркасом із малою поляризацією зв'язків. Вирішення проблеми створення високоефективних термоелектричних матеріалів можливе двома шляхами: 1) пошуком нових складів термоелектричних матеріалів; 2) удосконаленням технології їх виготовлення. Велику увагу також приділяють установленню взаємозв'язку між електричним станом термоелектричних матеріалів та їх властивостями. У зв'язку із цим проблема створення та оптимізації термоелектричних матеріалів вирішується шляхом хімічного дизайну – варіюванням складу та будови складних сполук. Підвищення термоелектричної ефективності за рахунок зменшення теплопровідності можна досягти введенням у структуру важких металів Талію, Стануму, Плюмбуму (приводить до збільшення молекулярної маси сполук), за рахунок формування твердих розчи-

© Барчій І. Є., Сабов М. Ю., Глух О. С., Малаховська-Росоха Т. О., 2010

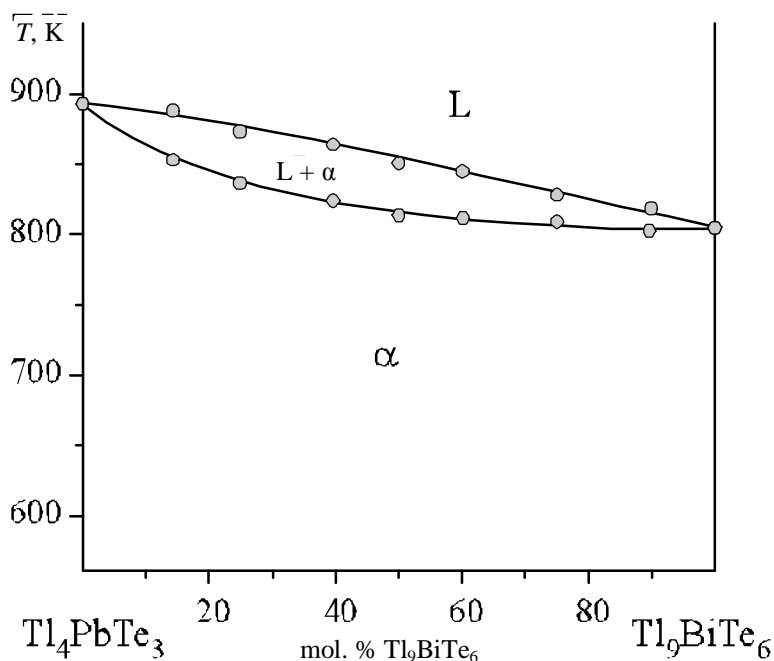
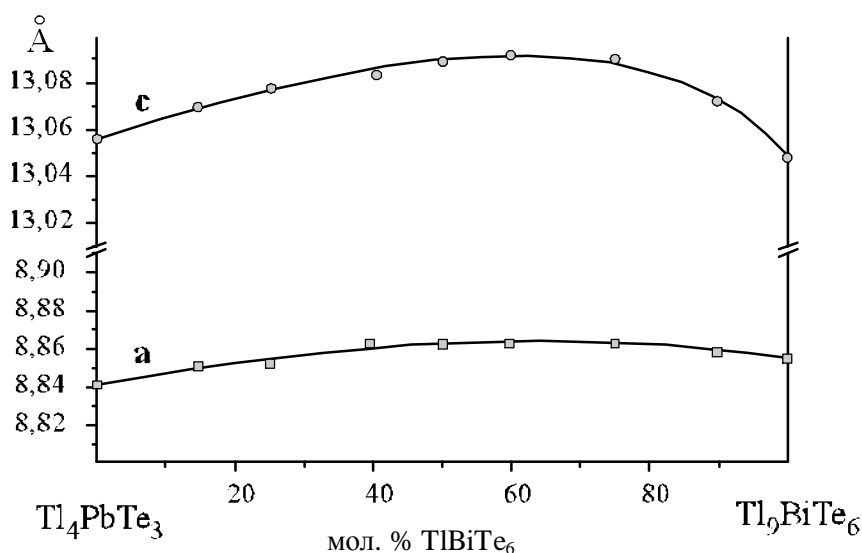
нів під час ізо-та гетеровалентного заміщення Tl на Pb, Sb(Bi) на Pb (відхилення від стехіометрії сполук, граничні тверді розчини), а також збільшення міжфазових поверхонь (конструкційні матеріали на основі евтектичних сумішей), які утворюють додаткові центри розсіювання для фононів у кристалічній ґратці. Пошук раціональних складів, оптимальних технологічних умов одержання нових “конструкційних” матеріалів на основі твердих розчинів та евтектичних сумішей у квазіпотрійній системі $Tl_2Te-PbTe-Bi_2Te_3$ шляхом відхилення від стехіометрії сполук Tl_9BiTe_6 , $TlBiTe_2$, Tl_4PbTe_3 , які здатні проявляти високу термоелектричну ефективність у температурному інтервалі 300–800 K та піддаються керуванню в процесі експлуатації, – **мета** нашого дослідження.

Аналіз літературних даних щодо фізико-хімічної взаємодії в системі $Tl_2Te-PbTe$ вказує на те, що в цій системі існує тернарна сполука Tl_4PbTe_3 з конгруентним характером плавлення (923 K) [1]. Вихідний талій (I) телурид та тернарна сполука Tl_4PbTe_3 утворюють між собою необмежані тверді розчини, що зумовлюється їх ізоструктурністю [2]. Квазіподвійна система $Tl_2Te-Bi_2Te_3$ характеризується наявністю двох проміжних тернарних сполук складів Tl_9BiTe_6 та $TlBiTe_2$, які плавляться конгруентно [3]. У системі Bi_2Te_3-PbTe описано шаруваті тетрадимітоподібні фази складів: $Pb_2Bi_2Te_5$, $PbBi_2Te_4$ та $PbBi_4Te_7$ [4]. Відомості щодо утворення проміжних тернарних сполук у потрійній системі $Tl_2Te-PbTe-Bi_2Te_3$ в літературі відсутні.

Триангуляція квазіпотрійної системи $T_2Te-PbTe-Bi_2Te_3$ [5] показала, що вона поділяється трьома квазібінарними перерізами $Tl_4PbTe_3-Tl_9BiTe_6$, $PbTe-TlBiTe_2$, $PbBi_2Te_4-TlBiTe_2$ на чотири вторинні підсистеми $T_2Te-Tl_4PbTe_3-Tl_9BiTe_6$ (система I з можливим утворенням неперервних рядів твердих розчинів на основі вихідних компонентів), $Tl_4PbTe_3-Tl_9BiTe_6-PbTe-TlBiTe_2$ (система II у вигляді трапеції), $PbTe-TlBiTe_2-PbBi_2Te_4$ (система III) і $PbBi_2Te_4-TlBiTe_2-Bi_2Te_3$ (система IV). Характер плавлення тернарних сполук $Pb_2Bi_2Te_5$ та $PbBi_4Te_7$ невідомий. Якщо ці сполуки плавляться з відкритим максимумом, то вторинні системи III та IV додатково триангулюються на підсистеми $PbTe-TlBiTe_2-Pb_2Bi_2Te_5$, $Pb_2Bi_2Te_5-TlBiTe_2-PbBi_2Te_4$ (система $PbTe-TlBiTe_2-PbBi_2Te_4$), $PbBi_2Te_4-TlBiTe_2-PbBi_2Te_7$ і $PbBi_2Te_7-TlBiTe_2-Bi_2Te_3$ (система $PbBi_2Te_4-TlBiTe_2-Bi_2Te_3$). Інконгруентний характер плавлення може приводити до часткової квазібінарності (у підсолідусній частині) перерізів $TlBiTe_2-PbBi_2Te_7$, $PbBi_2Te_7-TlBiTe_2$, але суттєвого внеску в триангуляцію системи $T_2Te-PbTe-Bi_2Te_3$ і вибору вторинних систем вони не мають. Ізоструктурність тернарних телуридів на основі плюмбуму (II) та бісмуту (III), близькість параметрів елементарних комірок може приводити до утворення протяжних граничних твердих розчинів на їх основі в системі $T_2Te-PbTe-Bi_2Te_3$.

Матеріали і методи. Синтез вихідних бінарних телуридів талію (I), плюмбуму (II) та бісмуту (III), тернарних сполук Tl_4PbTe_3 , $TlBiTe_2$ та Tl_9BiTe_6 , а також сплавів на їх основі проводили прямим однотемпературним методом шляхом сплавлення необхідних кількостей взаємодіючих компонентів у вакуумованих до 0,13 Па кварцових ампулах. Як вихідні речовини використовували елементарні компоненти високого ступеня чистоти: Талій марки Тl-000, Плюмбум ОВЧ-000, Бісмут Ос. ч. 11-4, Телур Тв-4. У ході виконання експериментальних досліджень використовували класичні методи фізико-хімічного аналізу. ДТА здійснювали за методикою [6]. Контроль за швидкістю нагрівання та охолодження (250–320 град/год) проводили з використанням програмованого пристрою РИФ-101. Температуру реєстрували хромель-алюмелевою термопарою з точністю ± 5 K. РФА проводили методом порошку на дифрактометрі ДРОН-3М ($Cu_{K\alpha}$ -випромінювання, Ni-фільтр) [7]. Кристалохімічні параметри вихідних бінарних та тернарних сполук, твердих розчинів на їх основі розраховували з використанням програм Powder Cell 2.3, Unit Cell та Dcvol 04 [8; 9].

Виклад основного матеріалу й обґрунтування отриманих результатів дослідження. Система $Tl_4PbTe_3-Tl_9BiTe_6$ (рис. 1) характеризується утворенням α -неперервного ряду твердих розчинів без екстремальних точок на кривих первинної (ліквідус) та закінчення (солідус) кристалізації сплавів. Утворення α -неперервного ряду твердих розчинів (I тип за Розебомом) зумовлюється ізоструктурністю кристалічних ґраток ($I4/mcm$) і близькістю параметрів елементарних комірок вихідних тернарних сполук Tl_4PbTe_3 та Tl_9BiTe_6 . Підтвердженням утворення твердих розчинів є неперервна зміна параметрів кристалічної комірки, що добре узгоджується із законом Вегарда (рис. 2). Додатне відхилення від прямолінійної залежності (закон Вегарда) зумовлюється напруженням кристалічної ґратки, яке виникає при гетеровалентних заміщеннях іонів Tl^+ та Pb^{2+} на Bi^{3+} у катіонних підґратках.

Рис. 1. Фазова діаграма стану системи Tl_4PbTe_3 - Tl_9BiTe_6 Рис. 2. Зміна параметрів кристалічної ґратки сплавів системи Tl_4PbTe_3 - Tl_9BiTe_6

Система Tl_4PbTe_3 - Tl_9BiTe_6 належить до V типу діаграм стану за Розебомом (рис. 3) і характеризується проходженням евтектичного нонваріантного процесу $L \Leftrightarrow \alpha + \beta$. У системі утворюються граничні тверді розчини α на основі сполуки Tl_4PbTe_3 , β – на основі сполуки Tl_9BiTe_6 . Гілки первинних кристалізацій вихідних компонентів взаємодії перетинаються в евтектичній точці з координатами 36 мол. % Tl_9BiTe_6 , 756 К. При температурі евтектичного перетворення протяжність граничних твердих розчинів складає 15 мол. % (α) та 45 мол. % (β). Зі зниженням температури спостерігається звуження областей гомогенності, які при температурі гомогенізуючого відпалу 473 К не перевищують 7 та 25 мол. % відповідно.

T, K

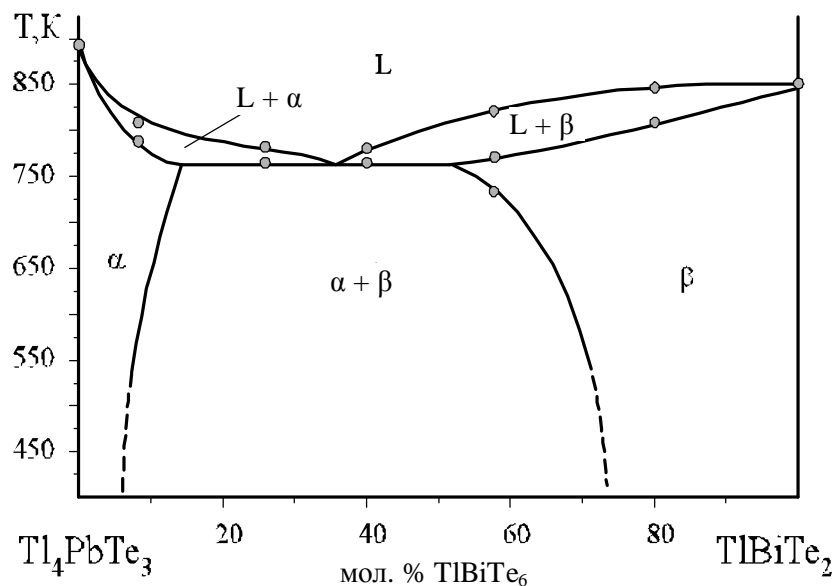


Рис. 3. Фазова діаграма стану системи Tl_4PbTe_3 - $TlBiTe_2$

Установлення природи типу хімічного зв'язку, його взаємозв'язку із властивостями сполук є одним зі складових напрямків процесу комплексного дослідження нових функціональних матеріалів. Розглянемо з позиції кристалохімічних даних природу хімічного зв'язку в бінарних та тернарних сполуках системи Tl_2Te - $PbTe$ - Bi_2Te_3 . Оцінку типу хімічного зв'язку здійснювали шляхом зіставлення розрахункових відстаней (за сумами іонних та ковалентних радіусів складових частин компонентів зв'язку, які формують відповідні тернарні сполуки) й експериментально одержаними результатами кристалохімічних досліджень (табл. 1).

Таблиця 1

Розрахункові й експериментальні значення міжатомних відстаней у бінарних і тернарних сполуках Tl_4PbTe_3 та $TlBiTe_2$

Сполука	Значення міжатомних відстаней, Å					
	Tl-Te (розрахункові)			Pb-Te (розрахункові)		
Tl_2Te	Σ ков. рад.	Σ іон. рад.	S_i			
	2,84	3,58	36			
	Tl-Te (експ.): 3,14÷3,60					
Bi_2Te_3	Bi-Te (розрахункові)					
	Σ ков. рад.	Σ іон. рад.	S_i			
	2,82	3,07	26			
Bi-Te (експ.): 4,50÷6,03						
$PbTe$	Pb-Te (розрахункові)					
	Σ ков. рад.	Σ іон. рад.	S_i			
	2,83	3,31	29			
Pb-Te (експ.): 3,23						
Tl_4PbTe_3	Tl-Te (розрахункові)			Pb-Te (розрахункові)		
	Σ ков. рад.	Σ іон. рад.	S_i	Σ ков. рад.	Σ іон. рад.	S_i
	2,84	3,58	36	2,83	3,31	29
Tl-Te (експ.): 3,17÷3,59			Pb-Te (експ.): 3,26÷3,31			
Tl_9BiTe_6	Tl-Te (розрахункові)			Bi-Te (розрахункові)		
	Σ ков. рад.	Σ іон. рад.	S_i	Σ ков. рад.	Σ іон. рад.	S_i
	2,84	3,58	36	2,82	3,07	26

	Tl-Te (експ.): 3,17			Bi-Te (експ.): 3,26		
TlBiTe ₂	Tl-Te (розрахункові)			Bi-Te (розрахункові)		
	Σ ков. рад.	Σ іон. рад.	S _i	Σ ков. рад.	Σ іон. рад.	S _i
	2,84	3,58	36	2,82	3,07	26
	Tl-Te (експ.): 3,25			Bi-Te (експ.): 5,78		

Аналіз наведених даних указує на те, що для бінарних сполук Tl₂Te, Bi₂Te₃ та PbTe характерний змішаний тип хімічного зв'язку – іонно-ковалентний. Зіставлення розрахункових й експериментальних значень міжатомних відстаней показує, що зв'язок між Бісмутом (Плюмбумом) і Телуром має більш ковалентний характер, у той час як між Талієм і Телуром переважає іонна складова частина хімічного зв'язку. Значення частки іонної складової частини хімічного зв'язку (ступеня іонності S_i) в бінарних сполуках Tl₂Te, Bi₂Te₃ та PbTe розраховували на основі залежності S_i = f(Δχ) (де χ – значення кристалічних електронегативностей елементів [10]). Проведені розрахунки показали, що значення ступеня іонності S_i хімічного зв'язку становить 36, 26 та 29 % відповідно. При заміні елементів В^{IV,V} на Талій ступінь іонності зв'язку в бінарних сполуках зростає, що вказує на підвищення ролі іонної складової частини.

Для тернарних сполук Tl₉BiTe₆, TlBiTe₂, Tl₄PbTe₃ зіставлення експериментально встановлених міжатомних відстаней Tl-Te, Bi-Te, Pb-Te із сумою ковалентних та іонних радіусів указує на те, що ці зв'язки мають змішаний характер. Наявність іонів Tl⁺ у тернарних сполуках приводить до меншої поляризації зв'язку Bi(Pb)-Te по відношенню до бінарних телуридів бісмуту (III) та плюмбуму (II), що відображається у зменшенні відповідних міжатомних відстаней. Завдяки наявності в тернарних сполуках елементів Талію, Бісмуту та Плюмбуму, які характеризуються металічними властивостями, а також Телуру (характеризується перехідними властивостями від неметалу до металу), і розмиттю електронних хмар зв'язку Tl-Te (зменшення іонної складової частини та відповідне зменшення довжини зв'язків при переході від бінарного Tl₂Te до тернарних сполук з 3,14÷3,60 до 3,17÷3,25 Å) відбувається підвищення металічної складової частини хімічного зв'язку. Таким чином, бачимо, що зв'язок у тернарних сполуках має змішаний характер – металічно-іонно-ковалентний.

Монокристали тернарних телуридів Tl₉BiTe₆, TlBiTe₂, Tl₄PbTe₃ одержували спрямованою кристалізацією за методом Бріджмена із шихти стехіометричного складу. Для одержаних монокристалічних зразків встановлено температуру плавлення, визначено густину (методом гідростатичного зважування), розраховано ентальпію та ентропію плавлення, значення яких наведено в табл. 2.

Таблиця 2

Фізико-хімічні властивості тернарних сполук Tl₉BiTe₆, TlBiTe₂, Tl₄PbTe₃

Сполука	T _{пл} , К	d, г/см ³	DH _{пл} , кДж/моль	DS _{пл} , Дж/(мольК)	DH _{гт} , кДж/моль
Tl ₄ PbTe ₃	880	9,07	81	93	–
Tl ₉ BiTe ₆	810	8,87	220	271	64
TlBiTe ₂	851	7,89	124	143	19

За методикою, в основі якої лежить ідея М. С. Курнакова про взаємозв'язок між формою кривої первинної кристалізації (ліквідусу) і ступенем дисоціації, дано оцінку параметрів термічної стабільності досліджуваних складних халькогенідних сполук (табл. 3). Складність застосування такого підходу щодо тернарних сполук полягає у зростанні варіантів можливих схем дисоціації сполук у розплаві. Тому вибір найбільш імовірних варіантів базувався на наближених розрахунках ізобарно-ізотермічних потенціалів усіх можливих реакцій дисоціації, а також зовнішнього вигляду діаграм стану і зіставлення термодинамічних характеристик бінарних компонентів взаємодії.

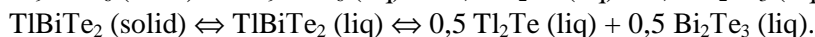
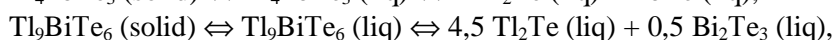
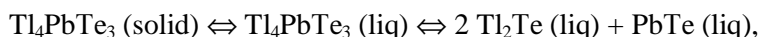
Таблиця 3

Параметри дисоціації в розплаві сполук Tl₉BiTe₆, TlBiTe₂, Tl₄PbTe₃

Сполука	Радіус кривизни ліквідусу, r ₀ ^L	Ступінь дисоціації, a ₀ ^L	Константа дисоціації, K _{дис}	Енергія змішування, v _L кДж/моль
Tl ₄ PbTe ₃	-4,00×10 ⁻⁴	0,19	1,8×10 ⁻²	-4,1
Tl ₉ BiTe ₆	-1,69×10 ⁻⁴	0,24	4,4×10 ⁻²	-5,8

TlBiTe ₂	$-16,67 \times 10^{-4}$	0,32	$2,4 \times 10^{-1}$	-29,6
---------------------	-------------------------	------	----------------------	-------

Схема термічної дисоціації тернарних сполук:



Порівняльна характеристика значень ступеня (α_0^L) і константи ($K_{\text{дис}}$) дисоціацій указує на те, що тернарні сполуки Tl_4PbTe_3 і Tl_9BiTe_6 мають практично однакові значення термічної стабільності, що зумовлено утворенням однакового типу хімічних зв'язків та близькістю значень термодинамічних властивостей.

Вивчення характеру фізико-хімічної взаємодії у системі Tl_4PbTe_3 – Tl_9BiTe_6 і встановлення факту утворення неперервного ряду твердих розчинів дало можливість за спеціально розробленою методикою синтезувати і дослідити термоелектричні властивості твердого розчину складу $(\text{Tl}_4\text{PbTe}_3)_{0,50}(\text{Tl}_9\text{BiTe}_6)_{0,50}$. Для цього з полікристалічного зразка виготовлено пресовану таблетку циліндричної форми. Термоелектричні параметри досліджували методом Хармана. Одержані результати зіставлено з показниками для вихідних тернарних сполук у табл. 4.

Таблиця 4

Термоелектричні властивості тернарних сполук Tl_4PbTe_3 , Tl_9BiTe_6 , TlBiTe_2 та твердого розчину $(\text{Tl}_4\text{PbTe}_3)_{0,50}(\text{Tl}_9\text{BiTe}_6)_{0,50}$

Сполука	$\alpha_{T_{\text{max}}}$, мкВ/град	$Z_T \times 10^{-3}$, K ⁻¹
Tl_4PbTe_3	-1875 (511 K); 175 (352 K)	1,8 (503 K)
$(\text{Tl}_4\text{PbTe}_3)_{0,50}(\text{Tl}_9\text{BiTe}_6)_{0,50}$ (до відпалу)	1333 (568 K)	1,1 (568 K)
$(\text{Tl}_4\text{PbTe}_3)_{0,50}(\text{Tl}_9\text{BiTe}_6)_{0,50}$ (після відпалу)	1880 (568 K)	0,6 (568 K)
Tl_9BiTe_6	600 (440 K)	0,9 (450 K)
TlBiTe_2	260 (300 K)	0,2 (760 K) [11]

Для сполуки Tl_4PbTe_3 при 401 K спостерігається зміна знака коефіцієнта термо-ЕРС. Для сполук Tl_9BiTe_6 , TlBiTe_2 і твердого розчину складу $(\text{Tl}_4\text{PbTe}_3)_{0,50}(\text{Tl}_9\text{BiTe}_6)_{0,50}$ виявляються тільки додатні значення коефіцієнта термо-ЕРС (α_T), що вказує на *p*-тип їх провідності (рис. 4).

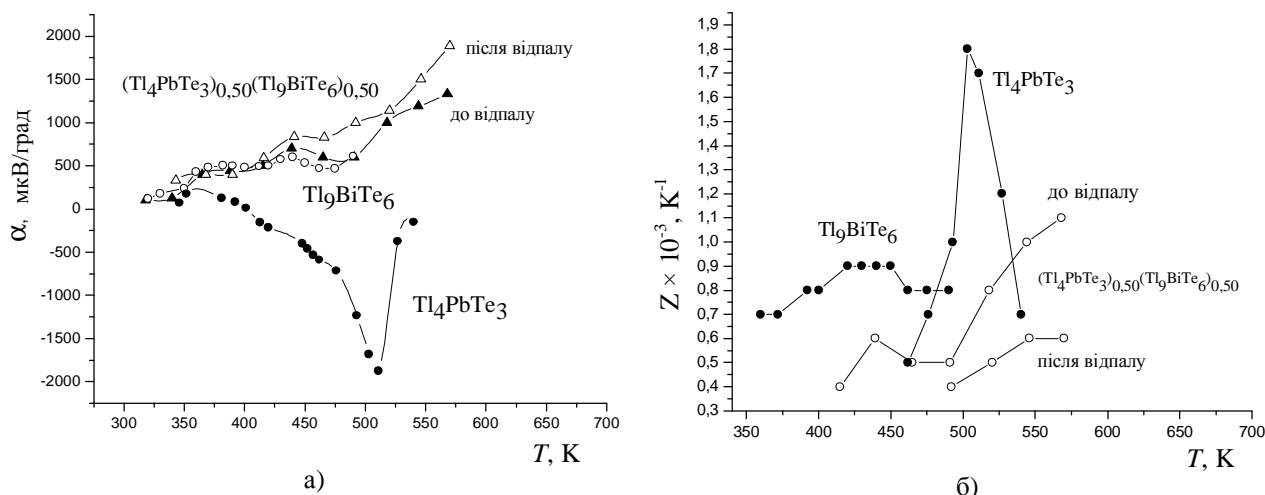


Рис. 4. Температурна залежність термоелектричних параметрів складних фаз у системі Tl_4PbTe_3 – TlBiTe_2 (а) – коефіцієнт термо-ЕРС, б) – термоелектрична добротність)

Відпалювання полікристалічного зразка приводить до зменшення термоелектричної добротності, що є наслідком зменшення дефектності структури сплавів, зменшення міжфазових поверхонь розділу, а отже, збільшення теплопровідності. Максимальні значення термоелектричної добротності твердого розчину зміщені в область вищих температур.

Висновки. Триангуляція системи $Tl_2Te-PbTe-Bi_2Te_3$, вивчення характеру фізико-хімічної взаємодії у квазіподвійних системах $Tl_4PbTe_3-Tl_9BiTe_6$, $Tl_4PbTe_3-TlBiTe_2$, установлення ширини граничних твердих розчинів, з'ясування типу хімічного зв'язку, розрахунок параметрів термічної стійкості вихідних тернарних телуридів є теоретичною підставою для вибору оптимального складу та варіювання умов одержання моно- та полікристалічних зразків, які мають високі термоелектричні показники.

Література

1. Берг Л. Г. Исследование системы $PbTe-Tl_2Te$ / Л. Г. Берг, З. М. Латыпов, Р. М. Четкин // Докл. АН СССР. – 1969. – Т. 185, № 2.
2. Малаховська Т. О. Деякі особливості фізико-хімічної взаємодії у системі $Tl_2Te-PbTe$ / Т. О. Малаховська, М. Ю. Сабов, І. Є. Барчій, Є. Ю. Переш // Вісн. УжНУ. Сер. "Хімія". – 2008. – Вип. 19. – С. 8–10.
3. Барчій І. Е. Фазовые равновесия в системах $Tl_2Se(Te)-Bi_2Se_3(Te_3)$, $Tl_9Bi-Se(Te)$ и свойства образующихся соединений / И. Е. Барчій, Е. Ю. Переш, В. Б. Лазарев и др. // Неорган. материалы. – 1988. – Т. 24, № 11. – С. 1791–1795.
4. Шелимова Л. Е. Слоистые халькогениды в квазибинарных системах $A(IV)B(VI) - A(V)(2)B(VI)(3)$ ($A(IV) - Ge, Sn, Pb$; $B(VI) - Te, Se$; $A(V) - Bi, Sb$) – перспективные термоэлектрические материалы для термогенераторов / Л. Е. Шелимова, О. Г. Карпинский, П. П. Константинов и др. // Перспективные материалы. – 2006. – С. 56–59.
5. Малаховська Т. О. Триангуляція системи $Tl_2Te-PbTe-Bi_2Te_3$ / Т. О. Малаховська, О. І. Барчій, Є. Ю. Переш та ін. // Вісн. УжНУ. Сер. "Хімія". – 2007. – Вип. 17. – С. 15–20.
6. Берг Л. Г. Введение в термографию / Берг Л. Г. – М. : Наука, 1969. – С. 395.
7. Липсон Г. Интерпретация порошковых рентгенограмм / Г. Липсон, Г. Стипл. – М. : Мир, 1972. – С. 384.
8. Holland T. J. B. Unit cell Redfern S. A. T. refinement from powder diffraction data : the use of regression diagnostics / T. J. B. Holland // Mineralogical Magazine. – 1997. – Vol. 61. – P. 65–77.
9. Boultif A. Powder pattern indexing with the dichotomy method / A. Boultif, D. Louer // J. Appl. Cryst. – 2004. – Vol. 37. – P. 724–731.
10. Бацанов С. С. Экспериментальные основы структурной химии / Бацанов С. С. – М. : Изд-во стандартов, 1986. – 240 с.
11. Kurosaki K. Thermoelectric properties of $TlBiTe_2$ / K. Kurosaki, A. Kosuga, Sh. Yamanaka // J. Alloys and Compounds. – 2003. – Vol. 351, Issues 1–2. – P. 279–282.

Статтю подано до редколегії
11.03.2010 р.