

УДК 546.541.12.071

Переш Є.Ю.¹, д.х.н., проф.; Козьма А.А.¹, к.х.н., доц.; Барчій І.Є.¹, д.х.н., проф.; Федорчук А.О.², д.х.н., проф.; Малаховська Т.О.¹, к.х.н., с.н.с.; Кун Г.В.¹, к.х.н., доц.; Зубака О.В.¹, к.х.н., доц.; Курах Т.І.¹, студ.

ПРО ВЗАЄМОЗВ'ЯЗОК ДЕЯКИХ ХАРАКТЕРИСТИК СПОЛУК $Tl_4B^IVC_3$ І $Tl_9B^VC_6$ (B^IV – Sn,Pb; B^V – Sb, Bi; C – S, Se, Te) ІЗ СЕРЕДНІМ ЗАРЯДОМ ЇХНІХ АТОМНИХ ЯДЕР

¹Ужгородський національний університет,
вул. Підгірна 46, м. Ужгород, 88000, Україна

²Національний університет ветеринарної медицини та біотехнології,
вул. Пекарська 50, м. Львів, 79010, Україна

Тернарні халькогеніди складів $Tl_4B^IVC_3$ і $Tl_9B^VC_6$ (B^IV – Sn,Pb; B^V – Sb,Bi; C – S,Se,Te) відносяться до типових кристалохімічних аналогів сполуки Tl_5Te_3 з тетрагональною структурою та просторовими групами $I4/mcm$ або $R4/mcs$ [1-6]. В роботах [1,7,8] досліджені та побудовані ізотермічні перерізи потрійних систем Tl – Sn – S (363 K), Tl – Sn – Se (433 K), Tl – Pb – Te (520 K), діаграми стану ряду квазібінарних перерізів цих та споріднених систем, встановлений характер утворення проміжних тернарних сполук. Розроблені технологічні умови вирощування монокристалів сполук $Tl_4SnS_3(Se_3,Te_3)$ та $Tl_4PbSe_3(Te_3)$, вивчені їхні деякі фізико-хімічні і термоелектричні властивості. Найбільш ефективні матеріали запропоновано в якості робочих елементів термоелектричних перетворювачів енергії. Перспективні термоелектричні показники встановлено і для сполук $Tl_9B^VSe_6(Te_6)$, а також деяких складів твердих розчинів на їх основі [9-15]. З огляду сказаного слідує, що обидва типи наведених сполук, як і тверді розчини за їх участю, представляють певний науковий інтерес з точки зору одержання перспективних термоелектричних матеріалів.

Пошук, синтез та дослідження нових функціональних матеріалів з необхідними характеристиками і надалі залишаються актуальними задачами напівпровідникового матеріалознавства. Вирішення цих задач здійснюється різними шляхами. Один із них – узагальнення відомих результатів, встановлення закономірностей зміни властивостей, взаємозв'язку параметрів

матеріалів із складом (у межах області гомогенності), розмірними, кристалохімічними та рядом інших факторів.

У даній роботі проведено аналіз взаємозв'язку між наведеними вище характеристиками сполук та змінами величин середніх значень їхніх зарядів атомних ядер ($Z_{сер}$). Обґрунтування можливості такої кореляції представлено в роботах [16, 17] стосовно тернарних сполук типу A_2TeC_6 , $A_3B_2C_9$ і Tl_4BC_3 (A – K, Rb, Cs, Tl(I); B – Sb,Bi або Sn,Pb; C – Br,I або S,Se,Te). Ще раніше така залежність була встановлена для бінарних сполук $A^{III}B^V$, $A^{III}B^{VI}$ і $A^{III}_2B^{VI}_3$ [18].

Кристалічну структуру сполуки Tl_5Te_3 ($I4/mcm$) можна представити як укладання октаєдрів $[TlTe_6]$ з атомів Te навколо атомів $Tl(2,3)$ в положенні $4c$ [6]. Атоми $Tl1$ знаходяться в каналах між цими октаєдрами. Координаційне оточення атомів $Tl1$ у вигляді дещо деформованих тригональних біпірамід мають асиметричне оточення (рис. 1а). Впорядковане заміщення частини атомів Tl на атоми Sn приводить до утворення тернарної фази Tl_4SnTe_3 ($I4/mcm$), яку можна розглядати надструктурою до Tl_5Te_3 [1]. Атоми Sn займають положення атомів $Tl(2,3)$ у вихідній структурі Tl_5Te_3 . Як видно з рис. 1б таке заміщення призводить до незначного видовження та звуження октаєдрів $[Sn(Tl)Te_6]$. При цьому оточення атомів Tl стає більш симетричним, різниця у віддалях до атомів Te менш виражена. Заміщення атомів Te на атоми Se в структурі сполуки Tl_4SnTe_3 призводить до утворення сполуки Tl_4SnSe_3 і трансформації симетрії

кристалу ($I4/mcm \rightarrow P4/ncc$) [4]. Під час заміщення (рис. 1в) відбувається деформація октаєдрів $[SnSe_6]$, атоми Sn зміщені до однієї

з вершин октаєдра, атоми Tl – до трикутної грані в межах свого оточення.

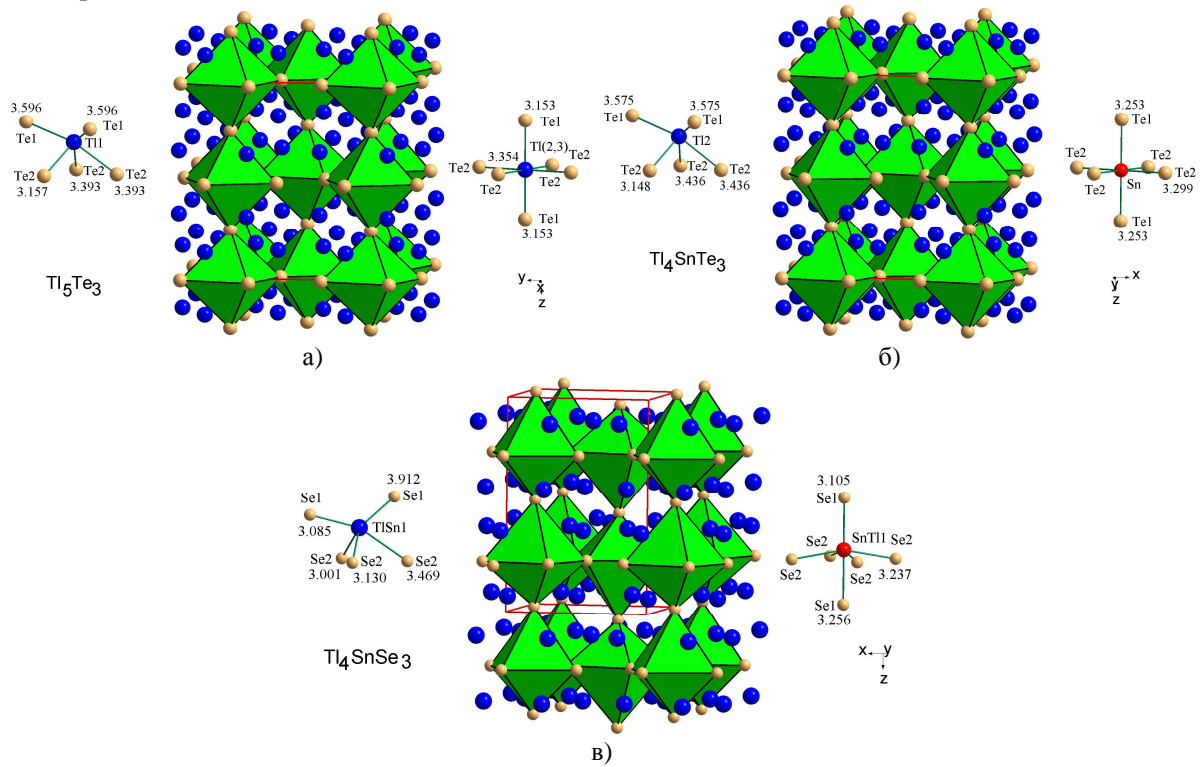


Рис. 1. Координаційне оточення катіонів у структурах сполук Tl_5Te_3 (а), Tl_4SnTe_3 (б) та Tl_4SnSe_3 (в).

Таблиця 1. Координати атомів у структурі сполук Tl_5Te_3 , Tl_4SnTe_3 та Tl_4SnSe_3 .

Атом	Положення	x	y	z	Заповнюваність
Tl_5Te_3 ПГ $I4/mcm$ (№ 140), $a = 8.917, c = 12.613$ (Å) [6]					
Tl1	16l	0.14740	0.64740	0.15900	1
Tl(2,3)	4c	0	0	0	1
Te1	4a	0	0	1/4	1
Te2	8h	0.65930	0.15930	0	1
Tl_4SnTe_3 ПГ $I4/mcm$ (№ 140), $a = 8.819, c = 13.013$ (Å) [1]					
Tl2	16l	0.14640	0.64640	0.15940	1
Sn	4c	0	0	0	1
Te1	4a	0	0	1/4	1
Te2	8h	0.66370	0.16370	0	1
Tl_4SnSe_3 ПГ $P4/ncc$ (№ 130), $a = 8.522, c = 12.722$ (Å) [4]					
TlSn1	16g	0.12500	0.57770	0.09740	0.935
TlSn2	16g	0.12500	0.57770	0.09740	0.065
SnTl1	4c	1/4	1/4	0.29310	0.74
SnTl2	4c	1/4	1/4	0.29310	0.26
Se1	4c	1/4	1/4	0.03720	1
Se2	8f	0.41290	0.58710	1/4	1

У табл. 2 за літературними даними наведено температури плавлення ($T_{пл}$), просторові групи (ПГ) та показники термоелектричної добротності (Z_T) для двох груп тернарних халькогенідів $Tl_4B^IVC_3$ і $Tl_9B^VC_6$ – кристалохімічних аналогів сполуки

Tl_5Te_3 . Зауважимо, що у деяких випадках літературні або прогнозовані значення $T_{пл}$ відповідають температурі перитектичного утворення, а відомі або прогнозовані величини максимальної Z_T відносяться до температурного інтервалу 400-600 К.

Із табл. 2 слідує, що термоелектрична добротність сполук $Tl_4SnS_3(Se_3, Te_3)$ із збільшенням значень $Z_{сер.}$ у напрямку $S \rightarrow Se \rightarrow Te$ закономірно зменшується від $2.2 \times 10^{-3} K^{-1}$ (Tl_4SnS_3) до $1.07 \times 10^{-3} K^{-1}$ (Tl_4SnTe_3). Побудова аналогічної графічної залежності в

координатах $Z_T - Z_{сер.}$ для плумбумвмісних аналогів $Tl_4PbSe_3(Te_3)$ та її екстраполяція напрямку зміни Z_T до перетину з відповідною величиною $Z_{сер.}$ для ще не одержаної сполуки Tl_4PbS_3 дали можливість оцінити приблизну величину її Z_T : $2.4 \times 10^{-3} K^{-1}$.

Таблиця 2. Деякі властивості сполук $Tl_4V^{IV}C_3$, $Tl_9V^VC_6$ і Tl_5Te_3

Сполука	ПГ	$T_{пл.}, K$	$Z_T \times 10^{-3}, K^{-1}$	$Z_{сер.}$
Tl_4SnS_3	P4/ncc [3]	626 [7]	2.2 [7]	52.75
Tl_4SnSe_3	P4/ncc [4]	706 [7]	1.5 [7]	59.50
Tl_4SnTe_3	I4/mcm [1]	817 [7]	1.07 [7]	66.25
Tl_4PbS_3	P4/ncc*	~ 725*	~ 2.4*	56.75
Tl_4PbSe_3	P4/ncc [5]	803 [7]	2.1 [7,8]	63.50
Tl_4PbTe_3	I4/mcm [1]	880 [7]	1.8 [7]	70.25
Tl_9SbS_6	P4/ncc*	~ 650*	< 0.7*	54.75
Tl_9SbSe_6	I4/mcm [1]	725 [20]	< 0.7*	61.50
Tl_9SbTe_6		800 [21]	0.74 [10]	68.25
Tl_9BiS_6	P4/ncc*	~ 759*	~ 1.48*	56.75
Tl_9BiSe_6	I4/mcm [1]	786 [19]	1.53 [11]	63.50
Tl_9BiTe_6		813 [9]	1.58 [9]	70.25
Tl_5Te_3	I4/mcm [6]	708 [1]	~ 0.21 [23]	70.13

Примітка: $Z_{сер.}$ Розраховували аналогічно [16, 17], використовуючи величини зарядів атомних ядер елементів [22]; * - прогнозовані характеристики.

Аналізуючи зміну просторових груп $Tl_4Sn(Pb)S_3(Se_3, Te_3)$ в напрямку $Te \rightarrow Se \rightarrow S$ (тобто з пониженням значень $Z_{сер.}$) та, враховуючи розглянуту вище закономірність, зроблено припущення, що найбільш ймовірною просторовою групою для сполуки Tl_4PbS_3 буде P4/ncc (табл. 2).

Прямолінійна залежність спостерігається також у змінах значень $T_{пл.}$ від показників $Z_{сер.}$: при замінах $S \rightarrow Se \rightarrow Te$ їхні температури плавлення підвищуються. Шляхом екстраполяції такої залежності одержано приблизні значення $T_{пл.}$ для ще не синтезованих сполук $Tl_9V^VC_6$: Tl_9SbS_6 (~665 K) та Tl_9BiS_6 (~770 K). Аналогічно знайдено приблизну величину термоелектричної добротності (Z_T) для Tl_9BiS_6 : $1.48 \times 10^{-3} K^{-1}$.

Враховуючи спорідненість сполук $Tl_4V^{IV}C_3$ і $Tl_9V^VC_6$ з точки зору їхньої кристалохімічної аналогії структурному типові Tl_5Te_3 , певний науковий інтерес представляв аналіз спільної зміни їх властивостей у тих же координатах, що і для окремо взятих наведених халькогенідів. Залежності $T_{пл.}$ від середніх їх Z_T для обох типів сполук наведені на рис. 2.

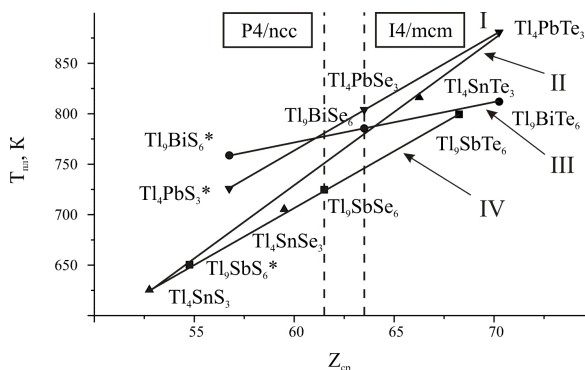
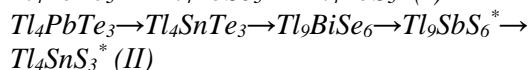
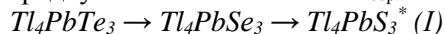
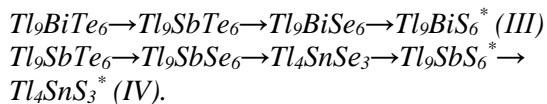


Рис. 2. Залежність зміни температури плавлення і трансформація просторових груп I4/mcm ↔ P4/ncc для сполук $Tl_4Sn(Pb)S_3(Se_3, Te_3)$ та $Tl_9Bi(Sb)S_6(Se_6, Te_6)$ від середніх значень зарядів їхніх атомних ядер.

Аналіз рис. 2 показав на можливість виділення декількох рядів обох типів тернарних халькогенідів з прямолінійною або близькою до такої залежністю зміни $T_{пл.}$ від величин $Z_{сер.}$, кожний із яких включає від трьох до п'яти сполук одного і того ж або різного формульного складу, розміщених у порядку зменшення значень $Z_{сер.}$:





Співставляючи наведені групи халькогенідних сполук бачимо, що у всіх групах із зменшенням показників $Z_{\text{сер}}$ спостерігається зниження їх температури плавлення (рис. 2, табл. 2). Зауважимо, що трансформація ПГ I4/mcm \rightarrow P4/ncc у цих рядах відбувається при певних значеннях середнього заряду атомних ядер сполук. Так, зокрема, для сполук із значеннями $Z_{\text{сер}}$ від 61.50 до 70.25 найбільш характерною є ПГ I4/mcm. Єдине виключення – це сполука Tl_4PbSe_3 , для якої $Z_{\text{сер}}=63.50$. За літературними даними її ПГ P4/ncc. Водночас, усі інші халькогеніди з величиною $Z_{\text{сер}}$ нижче 59.50 (Tl_4SnSe_3 та Tl_4SnS_3) відносяться до просторової групи P4/ncc. Таким чином, в інтервалі значень середнього заряду атомних ядер 61.50 – 63.50 сполуки, що розглядаються, можуть мати ПГ I4/mcm або P4/ncc (Tl_4PbSe_3 , Tl_9SbSe_6 , Tl_9BiSe_6). Тобто, при таких показниках $Z_{\text{сер}}$ може проходити трансформація просторової групи P4/ncc в I4/mcm. З огляду на сказане, зроблено припущення, що нижче наведеного діапазону значень середнього заряду атомних ядер усі тернарні халькогеніди типу $Tl_4B^{IV}C_3$ та $Tl_9B^{VC}_6$ будуть відноситися до ПГ P4/ncc, а вище цього інтервалу – до I4/mcm. Таким чином, можна прогнозувати, що для недосліджених на сьогодні сполук Tl_4PbS_3 , Tl_9SbS_6 і Tl_9BiS_6 найбільш імовірно буде просторова група P4/ncc (рис. 2). Тим більше, що ці три сполуки за величинами $Z_{\text{сер}}$ (56.75; 54.75 та 56.75 відповідно) знаходяться між аналогічними показниками для сполук Tl_4SnSe_3 ($Z_{\text{сер}}=59.50$) та Tl_4SnS_3 ($Z_{\text{сер}}=52.75$) з уже встановленою ПГ P4/ncc (табл. 2).

Відмітимо також специфічну закономірність залежності показників Z_T від величини атомних часток «важких» атомів (Tl, Sn, Pb, Sb та Bi) у відповідних сполуках. Наприклад, для однотипних халькогенідів $Tl_4Sn(Pb)S_3(Se_3,Te_3)$ у напрямку $Te \rightarrow Se \rightarrow S$ показники термоелектричної добротності збільшуються, а для $Tl_9BiS_6(Se_6,Te_6)$ – зменшуються. Виходячи з цього, можна припустити, що для ще недостатньо вивчених сполук $Tl_9SbS_6(Se_6,Te_6)$, аналогів бісмут-вмісних халькогенідів, величини Z_T при

замінах $Te \rightarrow Se \rightarrow S$, мабуть, також будуть зменшуватися.

Термоелектрична добротність бінарної сполуки Tl_5Te_3 (табл. 2), кристалічного аналога розглянутих вище тернарних сполук, на перший погляд є аномально низькою ($Z_T \sim 0.12 \times 10^{-3} \text{ K}^{-1}$) [23]. Адаже, згідно [2, 24], атоми Талію у цій сполуці знаходяться в двох різних валентних станах Tl^I і Tl^{III} , а загальний вміст «важких» атомів Талію у Tl_5Te_3 складає біля 2/3 атомних часток, що згідно [25] повинно би сприяти його низькій теплопровідності і, відповідно, більшим значенням Z_T . Така закономірність спостерігалася, наприклад, для розглянутих вище сполук $Tl_4B^{IV}C_3$ та $Tl_9B^{VC}_6$. Їхні показники термоелектричної добротності суттєво перевищують аналогічні дані Tl_5Te_3 (табл. 2).

Для можливого пояснення цього факту необхідно розглянути розгорнуту формулу Tl_5Te_3 , яка може бути представлена у вигляді $Tl^I_3(Tl^{III},Tl^I)Te_6$, де атоми кристалографічно щільно згруповані у відповідних тетраедрах. При цьому Талій (III) може заміщуватися на тривалентні Бісмут або Стийбій, утворюючи деформовані тетраедри. За аналогією Талій (III) і Талій (I) заміщуються Станумом (IV) або Плюмбумом (IV). Як наслідок таких взаємозамін одержуємо формульні склади кристалохімічних аналогів Tl_5Te_3 – $Tl_9Bi(Sb)S_6(Se_6,Te_6)$ та $Tl_4Sn(Pb)S_3(Se_3,Te_3)$. Різниця між наведеними бінарними і тернарними сполуками полягає у тому, що частину кристалохімічних позицій в бінарній сполуці займають атоми одного і того ж елемента (Талію) в одно- та трьох-валентних станах. У той час як у наведених тернарних сполуках частину валентних позицій ($Tl(I)$ і $Tl(III)$) займають атоми Sn(IV) та Pb(IV), а іншу частину валентних позицій ($Tl(III)$) – атоми Стийбію (III) або Бісмуту (III). Стає очевидним, що більша невпорядкованість має реалізуватися в останньому випадку, що і сприяє низькій теплопровідності і більшим показникам Z_T для сполук $Tl_4B^{IV}C_3$ і $Tl_9B^{VC}_6$.

Висновки

1. Для сполук $Tl_4B^{IV}C_3$ і $Tl_9B^{VC}_6$ встановлено (у першому наближенні) прямолінійну залежність зміни $T_{\text{пл}}$ та Z_T від середньої величини зарядів їх атомних ядер.

2. Оптимальною величиною $Z_{сер.}$, при якій відбувається взаємна трансформація просторових груп $R4/m\bar{3} \leftrightarrow I4/mcm$ розглянутих сполук, може бути діапазон значень 61,5 – 63,5.

3. Встановлені закономірності дозволяють прогнозувати $T_{пл.}$ (або температуру перитектичного розкладу) і Z_T для ще не синтезованих та не досліджених халькогенідів. Такий підхід, очевидно, можна використати і для оцінки фізико-хімічних характеристик інших типів складних сполук, що відносяться до одного і того ж структурного типу.

Список використаних джерел

1. Bradtmöller S., Böttcher P. Darstellung und Kristallstruktur von SnTl_4Te_3 und PbTl_4Te_3 . *Z. Anorg. Allg. Chem.* 1993, 619, 1155–1160.
2. Wölfling B., Kloc C., Ramirez A., Bucher E. Thermoelectric properties of the compounds $\text{Tl}_9\text{-X-Q}_6$ (X – antimony, bismuth; Q – selenium, tellurium). *18-th International Conference on Thermoelectrics. Baltimore, MD, USA.* 1999. 546–549.
3. Del Bucchia S., Jumas J.C., Philipot E., Maurin M. Etude dans le systeme $\text{SnS-Tl}_2\text{S}$. Structure cristalline de Tl_4SnSe_3 . *Rev. Chim. Miner.* 1981, 18, 224–234.
4. Bradtmoeller S, Kremerr K., Boettcher P. Darstellung und Kristallstruktur von Tl_4SnSe_3 mit einer Anmerkung zu TlSe . *Z. Anorg. Allg. Chem.* 1994, 620, 1073–1080.
5. Malakhovska T.O., Sabov M.Yu., Peresh E.Yu., Pavlyuk V., Marciniak B., Crystal structure of Tl_4PbSe_3 ternary compound. *Chem. Met. Alloys.* 2009, 2(2), 15–17.
6. Marsh R.E. On the space groups of Tl_5Te_3 and Tl_2Te_3 . *J.Solid State Chem.* 1991, 92(2), 594–595.
7. Малаховська-Росоха Т.О. Системи $\text{Tl-Sn(Pb)-S(Se,Te)}$: фазові рівноваги, одержання монокристалів тернарних сполук та їх властивості. *Автореф. дис. ... канд. хім. наук: 02.00.01. УжНУ. Ужгород.* 2009.
8. Малаховская-Росоха Т.А., Сабов М.Ю., Барчий И.Е., Переш Е.Ю. Фазовые равновесия в системе $\text{Tl}_2\text{Se-PbSe}$, получение и свойства монокристаллов Tl_4PbSe_3 . *Неорган. материалы.* 2011, 47(7), 784–786.
9. Yamanaka S., Kosuga A., Kurosaki K. Thermoelectric properties of Tl_9BiTe_6 . *J. Alloy Comp.* 2003, 352(1-2), 275–278.
10. Kurosaki K., Goto K., Kozuga A., Muta H. and Yamanaka S. Thermoelectric properties of Tl_2Te_3 - Sb_2Te_3 Pseudo-Binary System. *Mater. Res. Soc. Symp. Proc. "Materials and Technologies for Direct Thermal-to-Electric Energy Conversion":* 2005. Boston, Massachusetts, USA (Conference Proceedings, MRS, Warrendale, Pennsylvania, USA. 2006, 886, 281–286.
11. Козьма А.А., Барчий 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 . *Науковий вісник Ужгородського у-ту. Серія «Хімія».* 2010, 23, 22–25.
12. Козьма А.А., Барчий І.Є., Переш Є.Ю., Беца В.В., Цигика В.В. Вплив термічної обробки на термоелектричні властивості твердого розчину системи Tl_4SnSe_4 - Tl_9BiSe_6 . *XIII наук. конф. "Львівські хімічні читання - 2011". Львів, Україна (Зб. наук.праць ЛНУ ім. І.Франка, Львів, Україна).* 2011. Н 32.
13. Патент 96535 Україна, МПК H01L 35/14 . №a201012680. Термоелектричний матеріал на основі твердого розчину в системі Tl_4SnSe_4 - Tl_9BiSe_6 . Козьма А.А., Барчий І.Є., Переш Є.Ю., Сабов М.Ю., Беца В.В., Цигика В.В. Оpubліковано бюлетень № 21 від 10.11.2011.
14. Патент 79434 Україна, МПК C01B 19/00 , C21D 1/60 , H01L 35/16 . №u201211073. Спосіб підвищення термоелектричної ефективності матеріалу на основі сполуки нонаталій (I) гексаселенобісмутиту Tl_9BiSe_6 . Козьма А.А., Барчий І.Є., Переш Є.Ю. Оpubліковано бюлетень № 8 від 25.04.2013.
15. Патент 92529 Україна, МПК C01B 19/00 , H01L 35/16 . №u201401263. Матеріал на основі твердого розчину вихідного складу $(\text{Tl}_9\text{BiSe}_6)_{0,97}(\text{Tl}_4\text{SnSe}_4)_{0,03}$ як альтернативний середньотемпературний термоелектрик. Козьма А.А., Барчий І.Є., Переш Є.Ю., Сабов М.Ю. Оpubліковано бюлетень № 16 від 26.08.2014.
16. Переш Е.Ю., Сидей В.И., Габорец Н.И., Зубака О.В., Стерчо И.П., Барчий И.Е. О взаимосвязи температуры плавления и ширины запрещенной зоны соединений A_2TeC_6 и $\text{A}_3\text{B}_2\text{C}_9$ (A – K, Rb, Cs, Tl(I); B – Sb, Bi; C – Br, I) со средним зарядом ядер атомов. *Неорган. матер.* 2014, 50(1), 111–116.
17. Переш Є.Ю., Малаховська Т.О., Сабов М.Ю., Барчий І.Є., Кун Г.В. Сполуки $\text{Tl}_4\text{SnS}_3(\text{Se}_3, \text{Te}_3)$, $\text{Tl}_4\text{PbSe}_3(\text{Te}_3)$, Tl_2SnS_3 , Tl_4SnS_4 : властивості та їх закономірності. *Науковий вісник Ужгородського у-ту. Серія «Хімія».* 2015, 2(34), 20–23.
18. Кязым-заде А.Н., Джахангирова С.А., Гасанова Л.Г., Салманов В.М. О связи ширины запрещенной зоны соединений $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{VI}}$ и $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{VI}}_3$ со средним зарядом ядер. *Неорган. материалы.* 1993, 29(4), 578–579.
19. Барчий И.Е., Лазарев В.Б., Переш Е.Ю., Ворошилов Ю.В., Ткаченко В.И. Фазовые равновесия в системах $\text{Tl}_2\text{Se(Te)-Bi}_2\text{Se}_3(\text{Te}_3)$, $\text{Tl}_9\text{Bi-Se(Te)}$ и свойства образующихся

- соединений. *Изв. АН СССР. Неорг. материалы.* 1988, 24(11), 1791–1795.
20. Jafarov Y.I., Mirzoeva A.M., Babanly M.B. Reciprocal system $3\text{Tl}_2\text{S} + \text{Sb}_2\text{Se}_3 \leftrightarrow 3\text{Tl}_2\text{Se} + \text{Sb}_2\text{S}_3$. *Russ. J. Inorg. Chem.* 2008, 53(1), 146–152.
21. Бабанлы М.Б., Азизулла А., Кулиев А.А. Система Тl–Sb–Te. *Журн. неорг. химии.* 1985, 30(4), 1051–1059.
22. Гринвуд Н., Эрншо А. Химия элементов: в 2 томах. Пер. с англ. Москва: *БИНОМ. Лаборатория знаний.* 2010. Т.1. С. 607.
23. Matsumoto H., Kurosaki K., Muta H., Yamanaka S. Thermoelectric Properties of the Thallium-Tellurium Binary Compounds. *Mater. Trans.* 2009, 50(7), 1582–1585.
24. Toure A.A., Kra G., Eholie R., Olivier-Fourcade J., Jumas J.-C. Mise au point sur le système binaire Tl–Te et affinement des structures de TlTe et Tl_5Te_3 . *J. Solid State Chem.* 1990, 87(1), 229–236.
25. Шевельков А.В. Химические аспекты создания термоэлектрических материалов. *Успехи химии.* 2008, 77(1), 3–21.

Стаття надійшла до редакції: 16.05.2017.

ABOUT RECIPROCAL CONNECTIVITY OF SOME CHARACTERISTICS $\text{Tl}_4\text{B}^{\text{IV}}\text{C}_3$ AND $\text{Tl}_9\text{B}^{\text{V}}\text{C}_6$ ($\text{B}^{\text{IV}} - \text{Sn, Pb}$; $\text{B}^{\text{V}} - \text{Sb, Bi}$; $\text{C} - \text{S, Se, Te}$) COMPOUNDS OF THEIR ATOMIC NUCLEI AVERAGE CHARGE

Peresh E.Yu., Kozma A.A., Barchiy I.E., Fedorchuk A.O., Malakhovska T.O., Kun A.V., Zubaka O.V., Kurach T.I.

For $\text{Tl}_4\text{B}^{\text{IV}}\text{C}_3$ and $\text{Tl}_9\text{B}^{\text{V}}\text{C}_6$ compounds set straight dependence of melting temperature (T_m) and thermoelectric power (Z_T) of the atomic nuclei average charges (Z_{mid}). The optimal size of Z_{mid} at which the mutual transformation space group $\text{P4/ncc} \leftrightarrow \text{I4/mcm}$ examined compounds may be value range 61.5 – 63.5. The regularities allow predicting for T_m (or peritectic decomposition temperature) and Z_T has not yet synthesized and unexplored complex chalcogenides.