

УДК 544.016.2:(546.683+546.24+546.81+546.87)

<sup>1</sup>Малаховська Т.О., к.х.н., с.н.с.; <sup>2</sup>Глух О.С., к.х.н., доц.; <sup>1</sup>Погодін А.І., к.х.н., с.н.с.;  
<sup>1</sup>Філеп М.Й., к.х.н., с.н.с.; <sup>3</sup>Сабов М.Ю., к.х.н., доц.;  
<sup>1</sup>Стасюк Ю.М., н.с.; <sup>3</sup>Барчій І.Є., д.х.н., проф.

## ФІЗИКО-ХІМІЧНА ВЗАЄМОДІЯ В СИСТЕМІ $Tl_4PbTe_3-Tl_9BiTe_6-TlBiTe_2$

<sup>1</sup>ДВНЗ «Ужгородський національний університет», НДІ Фізики і хімії твердого тіла,  
88000, м. Ужгород, вул. Волошина 54;

<sup>2</sup>ДВНЗ «Ужгородський національний університет», Кафедра екології та охорони  
навколишнього середовища,  
88000, м. Ужгород, вул. Підгірна 46;

<sup>3</sup>ДВНЗ «Ужгородський національний університет», Кафедра неорганічної хімії,  
88000, м. Ужгород, вул. Підгірна 46;  
e-mail: tetyana.malakhovska@uzhnu.edu.ua

### Вступ

Модифікація складу індивідуальних сполук, шляхом отримання гомогенних (тверді розчини) або гетерогенних (евтектичні сплави) композитів на їх основі, дає можливість контролювати змінювати фізичні параметри отриманих фаз, що суттєво розширює коло перспективних матеріалів електронної техніки [1-3]. У цьому аспекті використання тернарних халькогенідів талію(I) складу  $Tl_4PbTe_3$ ,  $Tl_9BiTe_6$ , що належать до структурного типу  $Tl_5Te_3$  [4-6], викликає значний інтерес завдяки аномально низькій фононній теплопровідності [7-10]. Це зумовлено наявністю в їх структурі важкого центрального атома в асиметричному координаційному оточенні, що підтверджується наявністю нелінійно-оптичних ефектів у кристалах  $Tl_4PbTe_3$  [11]. Сполуки  $Tl_4PbTe_3$ ,  $Tl_9BiTe_6$ ,  $TlBiTe_2$  є термічно стабільні та володіють високими значеннями термоелектричної добротності [7-10, 12, 13].

Встановлення можливості модифікації складу вихідних тернарних сполук талію(I)  $Tl_4PbTe_3$ ,  $Tl_9BiTe_6$  та  $TlBiTe_2$  шляхом експериментального дослідження характеру фізико-хімічної взаємодії на їх основі є основною метою даної наукової роботи.

Використання сучасних методів дослідження механізмів фазоутворення у складних телуридних системах дозволить оптимізувати технологічні умови отримання

полікристалічних та монокристалічних зразків для подальшої розробки нових функціональних матеріалів на модифікованих зразках складних телуридів талію(I), з можливістю їх використання в якості перспективних матеріалів в області енергоощадних технологій [1-3]. Попередньо проведена тріангуляція системи  $Tl_2Te-PbTe-Bi_2Te_3$  [14], вивчення характеру фізико-хімічної взаємодії у квазіподвійних системах  $Tl_4PbTe_3-Tl_9BiTe_6$ ,  $Tl_4PbTe_3-TlBiTe_2$  [15], встановлення ширини граничних твердих розчинів на основі вихідних потрійних телуридів було основою для подальшого вивчення фазових рівноваг у квазіпотрійній системі  $Tl_4PbTe_3-Tl_9BiTe_6-TlBiTe_2$ . Квазіпотрійна система утворена трьома квазіподвійними, дві з яких евтектичного типу  $Tl_4PbTe_3-TlBiTe_2$  (евтектика e2 відповідає 36 мол.%  $TlBiTe_2$ , 756 K) та  $Tl_9BiTe_6-TlBiTe_2$  (евтектика e1 відповідає 52 мол.%  $Tl_9BiTe_6$ , 775 K), а також  $Tl_4PbTe_3-Tl_9BiTe_6$ , яка характеризується утворенням неперервного ряду твердих розчинів без екстремальних точок на кривих ліквідусу і солідусу [15].

### Експериментальна частина

Для дослідження характеру фазових рівноваг у системі  $Tl_4PbTe_3-Tl_9BiTe_6-TlBiTe_2$  було синтезовано 27 сплавів. Склад сплавів підбирали таким чином, щоб вони відповідали вузлам симплексної решітки,

найбільш характерним точкам в середині квазіпотрійної системи, а також дали можливість встановити області існування окремих фаз.

Синтез бінарних, тернарних сполук та ряду сплавів квазіпотрійної системи виконували у вакуумованих до 0.13 Па кварцових ампулах, використовуючи прямий одноконтурний температурний метод. Регулювання і контроль температури проводили за допомогою хромель-алюмелевої термопари та електронної регулюючої системи РИФ-101, що забезпечувала програмований режим нагрівання і охолодження печі. Режим синтезу підбирали на основі діаграм стану квазіподвійних систем  $Tl_2Te-PbTe$ ,  $Tl_2Te-Bi_2Te_3$ ,  $Tl_4PbTe_3-Tl_9BiTe_6$ ,  $Tl_4PbTe_3-TlBiTe_2$  та  $Tl_9BiTe_6-TlBiTe_2$  [15-17], який включав нагрів шихти стехіометричного складу зі швидкістю 50 К/год до 930 К із наступною витримкою за даної температури 24 год., всі компоненти і продукти взаємодії знаходилися у розплавленому вигляді, що сприяло завершенню хімічної взаємодії. Охолодження до експериментально підбраної температури відпау 473 К здійснювали зі швидкістю 30 К/год. Відпал проводили протягом 480 год. Охолодження до кімнатної температури – в режимі виключеної печі.

Дослідження тернарних сполук та сплавів системи проводили методами диференційного термічного аналізу (ДТА) (хромель-алюмелева диференціальна термопара, мікропроцесорний регулятор температур RE-205 з тиристорами ВТА 40-800В) та рентгенівського фазового аналізу РФА, (дифрактометр ДРОН 4-07, випромінювання  $CuK_{\alpha}$  Ni-фільтр).

За результатами, що одержано на основі математичних розрахунків, шляхом математичного моделювання методом “рухомих” симплексних трикутників [16], та з врахуванням експериментальних даних ізотермічного перерізу при 473 К квазіпотрійної системи  $Tl_4PbTe_3-Tl_9BiTe_6-TlBiTe_2$  (рис. 1), побудовано проекцію поверхні ліквідусу (рис. 2) на концентраційний трикутник та просторову діаграму стану (рис. 3).

## Результати та їх обговорення

Досліджувана система характеризується утворенням граничних твердих розчинів на основі НРТР  $(Tl_4PbTe_3)_x(Tl_9BiTe_6)_{1-x}$  та на основі  $TlBiTe_2$  (рис. 1). Найбільшою областю гомогенності володіє твердий розчин на основі  $(Tl_4PbTe_3)_x(Tl_9BiTe_6)_{1-x}$ , що простягається вздовж сторони  $Tl_4PbTe_3-Tl_9BiTe_6$  концентраційного трикутника.

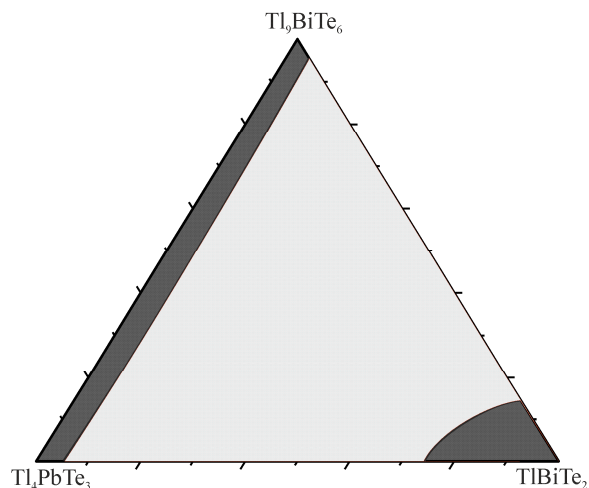
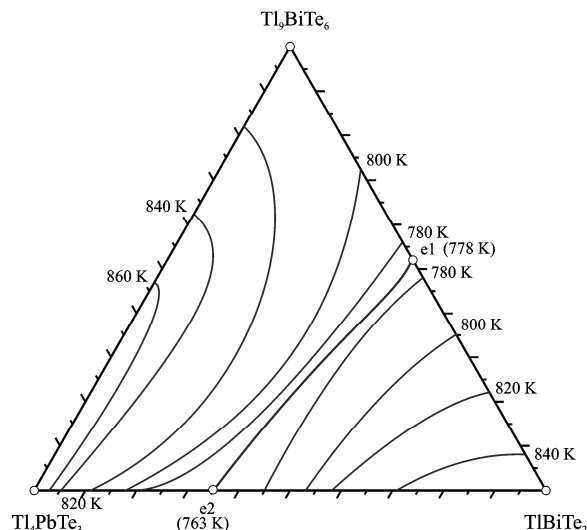


Рис. 1. Ізотермічний переріз квазіпотрійної системи  $Tl_4PbTe_3-Tl_9BiTe_6-TlBiTe_2$ .

Температури первинної кристалізації сплавів у поєднанні із літературними даними використовували в якості вихідного масиву для побудови проекції поверхні ліквідусу (рис. 2). Детальний хід ліній моноваріантних рівноваг у квазіпотрійній системі  $Tl_4PbTe_3-Tl_9BiTe_6-TlBiTe_2$ , які поділяють 2 поля первинних кристалізацій на основі твердого розчину  $(Tl_4PbTe_3)_x(Tl_9BiTe_6)_{1-x}$  ( $Tl_4PbTe_3-e_1-Tl_9BiTe_6-Tl_4PbTe_3$ ) та тернарної фази  $TlBiTe_2$  ( $TlBiTe_2-e_1-e_2-TlBiTe_2$ ), визначали за допомогою поліноміального аналізу.

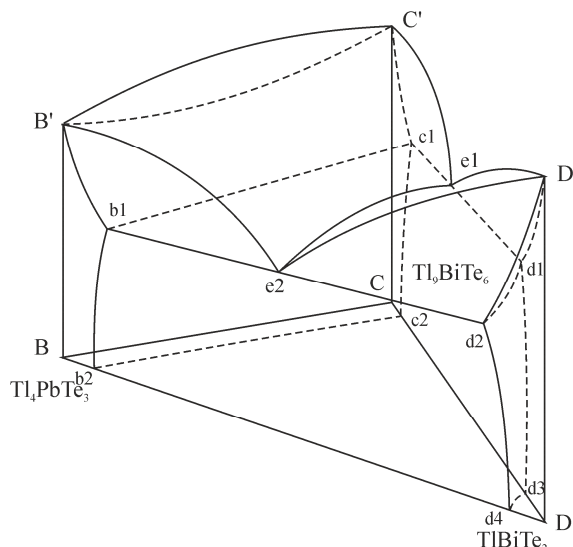
Поля первинних кристалізацій перетинаються вздовж лінії моноваріантної евтектичної рівноваги  $e_1-e_2$ . Даний моноваріантний евтектичний процес  $L \leftrightarrow (Tl_4PbTe_3)_x(Tl_9BiTe_6)_{1-x} + (TlBiTe_2)$  відбувається в інтервалі температур від 778 К (евтектика  $e_1$ ) до 763 К (евтектика  $e_2$ ).



**Рис. 2.** Проекція поверхні ліквідусу квазіпотрійної системи  $Tl_4PbTe_3$ – $Tl_9BiTe_6$ – $TlBiTe_2$  на концентраційний трикутник.

Характер фізико-хімічної взаємодії в квазіпотрійній системі  $Tl_4PbTe_3$ – $Tl_9BiTe_6$ – $TlBiTe_2$  добре описує побудована просторова діаграма стану (рис. 3).

Ліквідус системи  $Tl_4PbTe_3$ – $Tl_9BiTe_6$ – $TlBiTe_2$  складається з двох поверхонь первинної кристалізації:  $(Tl_4PbTe_3)_x(Tl_9BiTe_6)_{1-x}$  – твердого розчину (обмежена лініями  $B'e_2e_1C'B'$ ) і  $(TlBiTe_2)$  – твердого розчину (обмежена лініями  $D'e_2e_1D'$ ), які перетинаються вздовж лінії моноваріантної рівноваги  $e_1$ – $e_2$ . Підліквідусна і надсолідусна частини характеризуються трьома об'ємами: співіснування кристалів  $(Tl_4PbTe_3)_x(Tl_9BiTe_6)_{1-x}$  – фази і розплаву  $L$  (обмежений площинами  $B'e_2e_1C'B'$ ,  $B'e_2b_1B'$ ,  $C'e_1c_1C'$ ,  $B'b_1c_1C'B'$ ,  $b_1e_2e_1c_1b_1$ ), співіснування кристалів  $(TlBiTe_2)$  – фази і розплаву  $L$  (обмежений площинами  $D'e_2e_1D'$ ,  $D'e_2d_2D'$ ,  $D'e_1d_1D'$ ,  $D'd_1d_2D'$ ,  $d_1e_1e_2d_2d_1$ ), а також співіснування кристалів  $(Tl_4PbTe_3)_x(Tl_9BiTe_6)_{1-x}$  – фази і розплаву  $L$  (обмежений площинами  $b_1e_2e_1c_1b_1$ ,  $d_1e_1e_2d_2d_1$ , які утворюються переміщенням малих сторін конодного трикутника, і  $b_1c_1d_1d_2b_1$  – утворюється лінійчатою поверхнею шляхом переміщення великої сторони конодного трикутника від евтектичної горизонталі  $c_1$ – $d_1$  системи  $Tl_9BiTe_6$ – $TlBiTe_2$  до евтектичної горизонталі  $b_1$ – $d_2$  системи  $Tl_4PbTe_3$ – $TlBiTe_2$ ).



**Рис. 3.** Просторова діаграма стану квазіпотрійної системи  $Tl_4PbTe_3$ – $Tl_9BiTe_6$ – $TlBiTe_2$ .

Солідус системи утворюють поверхні закінчення кристалізації  $(Tl_4PbTe_3)_x(Tl_9BiTe_6)_{1-x}$  – фази ( $B'b_1c_1C'B'$ ),  $(TlBiTe_2)$ –фази ( $D'd_1d_2D'$ ) та евтектична площина ( $b_1c_1d_1d_2b_1$ ), яка відповідає закінченню сумісної кристалізації  $\alpha$ – і  $\gamma$ –фаз. Нижче температури евтектичного перетворення, який відбувається при 778–763 К  $L \leftrightarrow (Tl_4PbTe_3)_x(Tl_9BiTe_6)_{1-x} + (TlBiTe_2)$  всі сплави перебувають в твердому стані. У зв'язку з тим, що  $(Tl_4PbTe_3)_x(Tl_9BiTe_6)_{1-x}$  – неперервний ряд твердих розчинів на основі сполук  $Tl_4PbTe_3$  та  $Tl_9BiTe_6$  розглядається як фаза змінного складу, дана система поводить себе як псевдодвохкомпонентна  $TlBiTe_2$ – $(Tl_4PbTe_3)_x(Tl_9BiTe_6)_{1-x}$  (твердий розчин). Це означає, що всі сплави, поза областю гомогенності вихідних компонентів, в твердому стані характеризуються наявністю двох фаз  $(TlBiTe_2) + (Tl_4PbTe_3)_x(Tl_9BiTe_6)_{1-x}$ .

Квазіпотрійна система  $Tl_4PbTe_3$ – $Tl_9BiTe_6$ – $TlBiTe_2$  характеризується утворенням твердих розчинів  $(TlBiTe_2)$  та  $(Tl_4PbTe_3)_x(Tl_9BiTe_6)_{1-x}$ , і проходженням відповідних рівноважних процесів:

- неваріантний процес плавлення  $Tl_4PbTe_3$  –  $Tl_4PbTe_3(sol) \leftrightarrow Tl_4PbTe_3(liq)$  (880 К);
- неваріантний процес плавлення  $Tl_9BiTe_6$  –  $Tl_9BiTe_6(sol) \leftrightarrow Tl_9BiTe_6(liq)$  (810 К);
- неваріантний процес плавлення  $TlBiTe_2$  –  $TlBiTe_2(sol) \leftrightarrow TlBiTe_2(liq)$  (851 К);

- подвійний нонваріантний евтектичний процес (точка e1) –  $L \leftrightarrow (TlBiTe_2) + (Tl_4PbTe_3)_x(Tl_9BiTe_6)_{1-x}$  (778 K);
- подвійний нонваріантний евтектичний процес (точка e2) –  $L \leftrightarrow (TlBiTe_2) + (Tl_4PbTe_3)_x(Tl_9BiTe_6)_{1-x}$  (763 K);
- моноваріантний евтектичний процес (лінія e1–e2) –  $L \leftrightarrow (TlBiTe_2) + (Tl_4PbTe_3)_x(Tl_9BiTe_6)_{1-x}$  (інтервал температур 778–763 K).

За результати ДТА, РФА та математичного моделювання вивчено характер фізико-хімічної взаємодії в квазіпотрійній системі  $Tl_4PbTe_3$ – $Tl_9BiTe_6$ – $TlBiTe_2$ , побудовано ізотермічний переріз, проекцію поверхні ліквідусу на концентраційний трикутник та просторову діаграму стану системи, встановлено детальний хід ліній моноваріантних рівноваг, утворення нових складних сполук не зафіксовано.

### Список використаних джерел

1. Anatyshuk L.I., Havrylyuk N.V., Lysko V.V. Methods and Equipment for Quality Control of Thermoelectric Materials. *Journal of electronic materials*. 2012, 1–6.
2. Quansheng Guo, Abdeljalil Assoud, Kleinke H. Improved bulk materials with thermoelectric figure-of-merit greater than 1:  $Tl_{10-x}Sn_xTe_6$  and  $Tl_{10-x}Pb_xTe_6$ . *Advanced Energy Materials*. 2014, 4(14), 1400348.
3. Kuropatwa B.A., Assoud Abdeljalil, Kleinke H. Phase range and physical properties of the thallium tin tellurides  $Tl_{10-x}Sn_xTe_6$  ( $x \leq 2.2$ ). *Journal of Alloys and Compounds*. 2011, 509, 6768–6772.
4. Bhan S., Schubert K. Kristallstruktur von  $Tl_5Te_3$  und  $Tl_2Te_3$ . *J. Less-Common Metals*. 1970, 20, 229–235.
5. Bradtmoeller S., Boettcher P. Darstellung und Kristallstruktur von  $SnTl_4Te_3$  und  $PbTl_4Te_3$ . *Zeitschrift fuer Anorganische und Allgemeine Chemie*. 1993, 619, 1155–1160.
6. Doert T., Boettcher P. Crystal structure of bismuthnonathallium hexatelluride,  $BiTl_9Te_6$ . *Z. Kristallogr.* 1994, 2, 95.
7. Kosuga A., Kurosaki K., Muta H., Yamanaka S. Thermoelectric properties of  $Tl$ – $X$ – $Te$  ( $X=Ge, Sn,$

and  $Pb$ ) compounds with low lattice thermal conductivity. *J. Appl. Phys.* 2006, 99, 063705.

8. Wölfing B., Kloc C., Teubner J., Bucher E. High performance thermoelectric  $Tl_9BiTe_6$  with an extremely low thermal conductivity. *Phys. Rev. Lett.* 2001, 86(19), 4350–4353.

9. Kurosaki K., Kosuga A., Yamanaka S. Thermoelectric properties of  $TlBiTe_2$ . *J. Alloy Compd.* 2003, 351(1-2), 279–282.

10. Yamanaka S., Kosuga A., Kurosaki K. Thermoelectric properties of  $Tl_9BiTe_6$ . *J. Alloy Compd.* 2003, 352(1-2), 275–278.

11. Malakhovskaya-Rosokha T.A., Filep M.J., Sabov M.Yu., Barchiy I.E., Fedorchuk A.O., Plucinski K.J. IR operation by third harmonic generation of  $Tl_4PbTe_3$  and  $Tl_4SnS_3$  single crystals. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*. 2013, 24(7), 2410–2413.

12. Kurosaki K., Kosuga A., Muta H., Yamanaka S. Thermoelectric Properties of Thallium Compounds with Extremely Low Thermal Conductivity. *Mater. Trans.* 2005, 46(7), 1502–1505.

13. Quansheng Guo, Meghan Chan, Kuropatwa B.A., Kleinke H. Enhanced Thermoelectric Properties of Variants of  $Tl_9SbTe_6$  and  $Tl_9BiTe_6$ . *Chem. Mater.* 2013, 25, 4097–4104.

14. Малаховська Т.О., Барчій О.І., Переш Є.Ю., Барчій І.Є., Сабов М.Ю. Триангуляція системи  $Tl_2Te$ – $PbTe$ – $Bi_2Te_3$ . *Наук. вісник Ужгородського у-ту. Сер. "Хімія"*. 2007, 17, 15–19.

15. Барчій І.Є., Сабов М.Ю., Глух О.С., Малаховська-Росоха Т.О. Нові термоелектричні матеріали на основі твердих розчинів складних сполук системи  $Tl_2Te$ – $PbTe$ – $Bi_2Te_3$ . *Наук. вісник Волинського у-ту ім. Лесі Українки. Серія "Хімічні науки"*. 2010, 16, 18–24.

16. Барчій І.Є. Математичне моделювання фазових рівноваг у квазітернарній системі  $Tl_2S$ – $Tl_2Se$ – $Tl_5Se_2I$ . *Укр. хім. журн.* 2001, 67(11), 18–23.

17. Малаховська Т.О., Сабов М.Ю., Барчій І.Є., Переш Є.Ю. Деякі особливості фізико-хімічної взаємодії у системі  $Tl_2Te$ – $PbTe$ . *Наук. вісник Ужгородського у-ту. Сер. "Хімія"*. 2008, 19, 8–10.

18. Барчій І.Є., Переш Є.Ю., Лазарев В.Б., Ворошилов Ю.В., Ткаченко В.І. Фазові рівноваги в системах  $Tl_2Se(Te)$ – $Bi_2Se_3(Te_3)$ ,  $Tl_9Bi$ – $Se(Te)$  і свойства образуючихся соединений. *Неорган. матеріали*. 1988, 24(11), 1791–1795.

Стаття надійшла до редакції: 10.04.2019.

PHYSICO-CHEMICAL INTERACTION IN THE  $Tl_4PbTe_3$ – $Tl_9BiTe_6$ – $TlBiTe_2$ 

<sup>1</sup>Malakhovska T.O., <sup>2</sup>Glukh O.S., <sup>1</sup>Pogodin A.I., <sup>1</sup>Filep M.J.,  
<sup>3</sup>Sabov M.Yu., <sup>1</sup>Stasyuk, Yu M., <sup>3</sup>Barchiy I.E.

<sup>1</sup>*Uzhhorod National University, Research institute of physics and chemistry of solid states,  
88000, Uzhhorod, Voloshyna str. 54;*

<sup>2</sup>*Uzhhorod National University, Department of ecology and environmental protection, 88000,  
Uzhhorod, Pidhirna str. 46*

<sup>3</sup>*Uzhhorod National University, Department of inorganic chemistry,  
88000, Uzhhorod, Pidhirna str. 46  
e-mail: tetyana.malakhovska@uzhnu.edu.ua*

Using DTA, XRD and mathematical modelling methods the character of physicochemical interaction in the  $Tl_4PbTe_3$ – $Tl_9BiTe_6$ – $TlBiTe_2$  quasiternary system was studied, the isothermal section at the temperature of 473 K, projection of the liquidus surface and 3D state phase diagram was investigated. The detailed course of the lines of monovariant equilibria is established by the using of polynomial analysis. Formation of the new compounds in the  $Tl_4PbTe_3$ – $Tl_9BiTe_6$ – $TlBiTe_2$  system is not found.

The main purpose of this scientific work was to establish the possibility of modifying the composition of the initial ternary compounds of thallium (I)  $Tl_4PbTe_3$ ,  $Tl_9BiTe_6$  та  $TlBiTe_2$ , by experimentally studying of physico-chemical interaction on the basis of their.

This quasiternary system is formed by three quasibinary sections, two of which belong to eutectic type  $Tl_4PbTe_3$ – $TlBiTe_2$  (the eutectic e2 – 36 mol.%  $TlBiTe_2$ , 756 K) and  $Tl_9BiTe_6$ – $TlBiTe_2$  (the eutectic e1 – 52 mol.%  $Tl_9BiTe_6$ , 775 K), and the  $Tl_4PbTe_3$ – $Tl_9BiTe_6$  system, which is characterized by the formation of unlimited solid solutions without extreme points on the liquidus and solidus curves.

To study the physico-chemical interaction in the  $Tl_4PbTe_3$ – $Tl_9BiTe_6$ – $TlBiTe_2$  system was synthesised a number of points. The synthesis of binary, ternary compounds and the number of alloys was carried out in evacuated (0.13 Pa) quartz ampoules using a direct one-temperature method. The maximum synthesis temperature on 50-70 K exceeds the melting point of the most initial component. Annealing was performed for 480 hours at a temperature of 473 K. Cooling to room temperature – in the mode of the off oven.

On the basis of the obtained results it was established that the fields of primary crystallization intersect along the line of monovariant eutectic equilibrium e1-e2. This monovariant eutectic process  $L \leftrightarrow (Tl_4PbTe_3)_x(Tl_9BiTe_6)_{1-x} + (TlBiTe_2)$  takes place in the temperature range from 778 K (eutectic e1) to 763 K (eutectic e2). The character of the physico-chemical interaction in the quasiternary system  $Tl_4PbTe_3$ – $Tl_9BiTe_6$ – $TlBiTe_2$  describes well the plot space phase diagram.

**Keywords:** Thermal analysis; X-ray diffraction; Physico-chemical interaction; Quasiternary system; Quasibinary sections; Isothermal section; Projection of liquidus surface; Solid solution.

### References

1. Anatyчук L.I., Havrylyuk N.V., Lysko V.V. Methods and Equipment for Quality Control of Thermoelectric Materials. *Journal of electronic materials*. 2012, 1–6.
2. Quansheng Guo, Abdeljalil Assoud, Kleinke H. Improved bulk materials with thermoelectric figure-of-merit greater than 1:  $Tl_{10-x}Sn_xTe_6$  and  $Tl_{10-x}Pb_xTe_6$ . *Advanced Energy Materials*. 2014, 4(14), 1400348.
3. Kuropatwa B.A., Assoud Abdeljalil, Kleinke H. Phase range and physical properties of the thallium tin tellurides  $Tl_{10-x}Sn_xTe_6$  ( $x \leq 2.2$ ). *Journal of Alloys and Compounds*. 2011, 509, 6768–6772.
4. Bhan S., Schubert K. Kristallstruktur von  $Tl_5Te_3$  und  $Tl_2Te_3$ . *J. Less-Common Metals*. 1970, 20, 229–235.
5. Bradtmoeller S., Boettcher P. Darstellung und Kristallstruktur von  $SnTl_4Te_3$  und  $PbTl_4Te_3$ . *Zeitschrift fuer Anorganische und Allgemeine Chemie*. 1993, 619, 1155–1160.

6. Doert T., Boettcher P. Crystal structure of bismuthnonathallium hexatelluride,  $\text{BiTl}_9\text{Te}_6$ . *Z. Kristallogr.* 1994, 2, 95.
7. Kosuga A., Kurosaki K., Muta H., Yamanaka S. Thermoelectric properties of  $\text{Tl-X-Te}$  ( $\text{X}=\text{Ge}, \text{Sn}, \text{and Pb}$ ) compounds with low lattice thermal conductivity. *J. Appl. Phys.* 2006, 99, 063705.
8. Wölfing B., Kloc C., Teubner J., Bucher E. High performance thermoelectric  $\text{Tl}_9\text{BiTe}_6$  with an extremely low thermal conductivity. *Phys. Rev. Lett.* 2001, 86(19), 4350–4353.
9. Kurosaki K., Kosuga A., Yamanaka S. Thermo-electric properties of  $\text{TlBiTe}_2$ . *J. Alloy Compd.* 2003, 351(1-2), 279–282.
10. Yamanaka S., Kosuga A., Kurosaki K. Thermoelectric properties of  $\text{Tl}_9\text{BiTe}_6$ . *J. Alloy Compd.* 2003, 352(1-2), 275–278.
11. Malakhovskaya-Rosokha T.A., Filep M.J., Sabov M.Yu., Barchiy I.E., Fedorchuk A.O., Plucinski K.J. IR operation by third harmonic generation of  $\text{Tl}_4\text{PbTe}_3$  and  $\text{Tl}_4\text{SnS}_3$  single crystals. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics.* 2013, 24(7), 2410–2413.
12. Kurosaki K., Kosuga A., Muta H., Yamanaka S. Thermoelectric Properties of Thallium Compounds with Extremely Low Thermal Conductivity. *Mater. Trans.* 2005, 46(7), 1502–1505.
13. Quansheng Guo, Meghan Chan, Kuropatwa B.A., Kleinke H. Enhanced Thermoelectric Properties of Variants of  $\text{Tl}_9\text{SbTe}_6$  and  $\text{Tl}_9\text{BiTe}_6$ . *Chem. Mater.* 2013, 25, 4097–4104.
14. Malakhovska T.O., Barchii O.I., Peresh Ye.Yu., Barchii I.E., Sabov M.Yu. Triangulation of the  $\text{T}_2\text{Te-PbTe-Bi}_2\text{Te}_3$  system. *Scientific Bulletin of the Uzhhorod University. Series «Chemistry».* 2007, 17, 15–19 (in Ukr.).
15. Barchii I.E., Sabov M.Yu., Glukh O.S., Malakhovska-Rosokha T.O. New Thermoelectric Materials Based on Solid Solutions of Compounds  $\text{Tl}_2\text{Te-PbTe-Bi}_2\text{Te}_3$  System. *Nauk. visnik Voly`ns`kogo un-tu im. Lesi Ukrainky. Ser. «Khimichni nauky».* 2010, 16, 18–24 (in Ukr.).
16. Barchij I.E. Mathematical design of phase equilibrium in the  $\text{Tl}_2\text{S-Tl}_2\text{Se-Tl}_5\text{Se}_2\text{I}$  system. *Ukr. khim. zhurn.* 2001, 67(11), 18–23 (in Ukr.).
17. Malakhovska T.O., Sabov M.Yu., Barchii I.E., Peresh Ye.Yu. Some features of the physico-chemical interaction in the  $\text{Tl}_2\text{Te-PbTe}$  system. *Scientific Bulletin of the Uzhhorod University. Series «Chemistry».* 2008, 19, 8–10 (in Ukr.).
18. Barchii I.E., Peresh Ye.Yu., Lazarev V.B., Voroshylov Yu.V., Tkachenko V.Y. Phase equilibria in the  $\text{Tl}_2\text{Se}(\text{Te})-\text{Bi}_2\text{Se}_3(\text{Te}_3)$ ,  $\text{Tl}_9\text{Bi-Se}(\text{Te})$  systems and properties of the formed compounds. *Neorgan. mater.* 1988, 24(11), 1791–1795 (in Russ.).