

УДК 546.541.12.071

Переш Є.Ю., д.х.н., проф.; Малаховська Т.О., к.х.н., с.н.с.; Барчій І.С., д.х.н., проф.;
Сідей В.І., к.х.н., с.н.с.; Зубака О.В., к.х.н., доц., Козьма А.А., к.х.н., доц.

ЗАКОНОМІРНОСТІ ЗМІНИ ТА ПРОГНОЗ ПОКАЗНИКІВ ТЕМПЕРАТУРИ ПЛАВЛЕННЯ І ТЕРМОЕЛЕКТРИЧНОЇ ДОБРОТНОСТІ СПОЛУК ТИПУ $Tl_4B^{IV}C_3$ І $Tl_9B^VC_6$ (B^{IV} – Si, Ge, Sn, Pb; B^V – P, As, Sb, Bi; C – S, Se, Te)

ДВНЗ «Ужгородський національний університет», НДІ фізики і хімії твердого тіла;
88000, м. Ужгород, вул. Підгірна, 46. e-mail: vasylysidey@hotmail.com

Дана робота є продовженням систематичного дослідження кристалохімічних аналогів сполук типу Tl_5Te_3 з тетрагональною структурою та просторовими групами I4/mcm або P4/ncc [1-4]. Йдеться про взаємозв'язок деяких фізико-хімічних властивостей сполук типу $Tl_4B^{IV}C_3$ і $Tl_9B^VC_6$ (B^{IV} – Si, Ge, Sn, Pb; B^V – P, As, Sb, Bi; C – S, Se, Te) із середнім зарядом їхніх атомних ядер. Частково аналогічний зв'язок розглядався нами і в роботі [1], але в зазначених вище типах сполук компонент B^{IV} обмежувався Sn та Pb, B^V – Sb та Bi, а прогнозні показники наведені лише для трьох сполук складів Tl_4PbS_3 , Tl_9SbS_6 і Tl_9BiS_6 . Слід також зауважити, що деякі із представлених у роботі прогнозних

величин температури плавлення можуть відповідати температурі перитектичного (або іншого типу) перетворення, оскільки характер утворення та властивості зазначеного типу сполук на сьогодні ще не досліджені. Середні значення зарядів атомних ядер ($Z_{сер}$), експериментальних або прогнозних показників температури плавлення ($T_{пл}$), відношення окремих сполук обох типів до певної просторової групи (ПГ) представлені нами раніше [1]. Зміна температури плавлення та межі взаємної трансформації просторових груп I4/mcm ↔ P4/ncc для сполук типу $Tl_4B^{IV}C_3$ і $Tl_9B^VC_6$ у залежності від величини $Z_{сер}$ наведені на рис. 1.

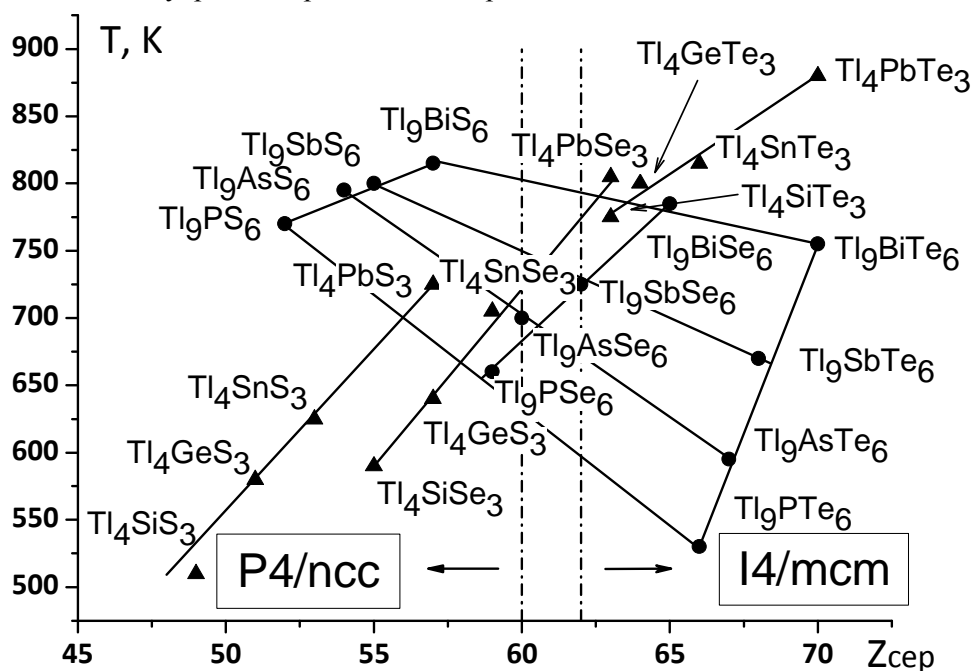


Рис. 1. Зміна температури плавлення і взаємна трансформація просторових груп сполук типу $Tl_4B^{IV}C_3$ і $Tl_9B^VC_6$ у залежності від показників $Z_{сер}$.

За результатами аналізу представлених у роботі [1] експериментальних даних, прогнозних передбачень властивостей ряду інших сполук типу $Tl_4B^{IV}C_3$ і $Tl_9B^VC_6$ та побудови графічної залежності для зазначених сполук в координатах $T_{пл} - Z_{сер}$ встановлено наступне. Із 24 проаналізованих 13 сполук відносяться до ПГ P4/ncc, а 11 – до I4/mcm. Граничний діапазон трансформації кристалічної структури знаходиться у межах значень $Z_{сер} \approx 60-62$.

Виходячи із зазначеного, сполуки $Tl_9P(As,Sb,Bi)S_6$, $Tl_4Si(Ge,Sn,Pb)S_3$, $Tl_4Si(Ge,Sn,Pb)Se_3$ і $Tl_9P(As)Se_6$, віднесено до ПГ P4/ncc, а $Tl_9P(As,Sb,Bi)Te_6$, $Tl_9Sb(Bi)Se_6$, $Tl_4Si(Ge,Sn,Pb)S_3$, Tl_4PbSe_3 – до I4/mcm. Певна невизначеність стосується двох сполук

складів Tl_9AsSe_6 і Tl_9SbSe_6 , які, за показниками $Z_{сер}$, розміщуються на межі трансформації однієї просторової групи в іншу.

Детальний аналіз розглянутих вище узагальнень показав на можливість виділення декількох груп сполук обох складів із прямолінійною або близькою до такої залежністю зміни температури плавлення від $Z_{сер}$. Ці групи містять від чотирьох до шести сполук, що відносяться до однакової або різної груп симетрії. У порядку збільшення показників із близькою до прямолінійної залежністю зміни температури плавлення від $Z_{сер}$, виділено 5 груп сполук, які наведено у табл. 1.

Таблиця 1. Групи сполук типу $Tl_4B^{IV}C_3$ і $Tl_9B^VC_6$ із прямолінійною залежністю зміни температури плавлення від показників $Z_{сер}$

Група	№ з/п	Сполука	$Z_{сер}$	$T_{пл}, K$	Просторова група
I	1	Tl_9PS_6	52	770	P4/ncc
	2	Tl_4PS_3	57	725	P4/ncc
	3	Tl_4SnS_3	59	706	P4/ncc
	4	Tl_9AsSe_6	60	700	P4/ncc
II	5	Tl_4SiS_3	48	510	P4/ncc
	6	Tl_4GeS_3	51	580	P4/ncc
	7	Tl_4SnS_3	53	626	P4/ncc
	8	Tl_4SnSe_3	60	706	P4/ncc
	9	Tl_4PbSe_3	63	803	P4/ncc або I4/mcm
III	10	Tl_4SiSe_3	55	590	P4/ncc
	11	Tl_4GeSe_3	57	640	P4/ncc
	12	Tl_4SnSe_3	60	706	P4/ncc
	13	Tl_4SiTe_3	62	775	P4/ncc
	14	Tl_4PbSe_3	63	803	P4/ncc або I4/mcm
IV	15	Tl_4PbS_3	57	725	P4/ncc
	16	Tl_4SiTe_3	62	775	P4/ncc
	17	Tl_4GeTe_3	64	800	P4/ncc або I4/mcm
	18	Tl_4SnTe_3	66	817	I4/mcm
	19	Tl_4PbTe_3	70	880	I4/mcm
V	20	Tl_4SiSe_3	55	510	P4/ncc
	21	Tl_4SnSe_3	59	706	P4/ncc
	22	Tl_9SbSe_6	62	725	P4/ncc
	23	Tl_9BiSe_6	64	785	P4/ncc або I4/mcm
	24	Tl_4SnTe_3	66	817	I4/mcm
	25	Tl_4PbTe_3	70	880	I4/mcm

Аналіз представленої таблиці показав наступне. На відміну від рядів II–V груп, у першій групі сполук температура плавлення

із збільшенням показників $Z_{сер}$ зменшується, а просторова група однакова – P4/ncc.

Уперше зроблена спроба прогнозного аналізу зміни показників термоелектричної добротності сполук типу $Tl_4B^IVC_3$ (I) і $Tl_9B^VC_6$ (II) у залежності від величини $Z_{сер}$, що представлена на рис. 2. Із наведеного рисунку видно, що для сполук (I) у напрямку $Si \rightarrow Ge \rightarrow Sn \rightarrow Pb$ спостерігається чітка тенденція до підвищення значень Z_T для окремо взятих тіо-, селено- та телуороподібних. Водночас, взаємозаміщення $S \rightarrow Se \rightarrow Te$ для усіх сполук супроводжується зменшенням цього показника.

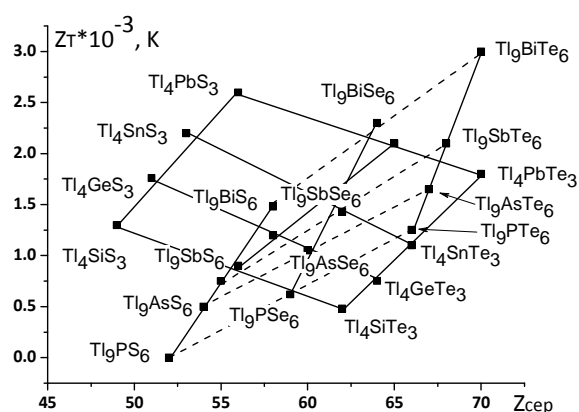


Рис. 2. Залежність показників термоелектричної добротності сполук $Tl_4B^IVC_3$ і $Tl_9B^VC_6$ від $Z_{сер}$.

Загалом, за результатами встановлених закономірностей найвищі величини Z_T прогноуються для халькогенідів плюмбуму, а найнижчі для аналогів силіцію. Так, зокрема, Z_T для $Tl_4PbS_3 \sim 2.4 \cdot 10^{-3}$ К (≈ 400 К). Екстраполюючи відомі показники Z_T до теоретично розрахованих значень $Z_{сер}$, знайдено приблизні величини Z_T для Tl_4GeSe_3 (2.08) і Tl_4SiS_3 ($1.85 \cdot 10^{-3}$ К). Аналогічно визначено прогнольні показники Z_T для Tl_4GeSe_3 , Tl_4SiSe_3 , Tl_4GeTe_3 і Tl_4SiTe_3 : 1.55, 1.00, 0.75 і $0.37 (\times 10^{-3})$ К відповідно.

Певні закономірності зміни величин Z_T виявлено і для сполук типу (II). Зокрема встановлено, що аналогічно сполукам типу (I) показники Z_T складу $Tl_9B^VC_6$ із збільшенням $Z_{сер}$ відповідних сполук у напрямку $P \rightarrow As \rightarrow Sb \rightarrow Bi$ зростають. Взаємозаміщення $S \rightarrow Se \rightarrow Te$ для фосфорових, арсенових та стибієвих аналогів супроводжується зменшенням Z_T . Водночас, для бісмутових аналогів у напрямку $Tl_9BiS_6 \rightarrow Tl_9BiSe_6 \rightarrow Tl_9BiTe_6$ спостерігається

збільшення значень Z_T від 1.48 (Tl_9BiS_6) до 1.86 (Tl_9BiTe_6).

За результатами побудованих графічних залежностей (рис. 2) для сполук типу (II) дано прогноз наступних величин Z_T : Tl_9PS_6 (~ 0.01), Tl_9PSe_6 (~ 0.60), Tl_9PTe_6 (~ 1.25), Tl_9AsS_6 (~ 0.50), Tl_9AsSe_6 (~ 1.02) і Tl_9AsTe_6 (~ 1.65) [$\times 10^{-3}$ К].

Слід, однак, зауважити, що наведені у роботі літературні показники Z_T одержані при різних температурах, внаслідок чого їх порівняльні величини і відповідні закономірності мають досить умовний характер. Проте, загальна тенденція описаних вище закономірностей, зберігається.

З огляду вищевказаних результатів зроблені наступні висновки.

Висновки

- Уперше за результатами узагальнення, детального аналізу та висновків із них встановлено прогнольні показники температури плавлення 24 сполук складів $Tl_4B^IVC_3$ (I) і $Tl_9B^VC_6$ (II).

- Виділено 5 груп сполук обох типів із прямолінійною залежністю зміни властивостей в координатах $T_{пл} - Z_{сер}$, до яких входять аналоги з просторовими групами P4/ncc та I4/mcm.

- Встановлено граничний діапазон $Z_{сер}$ трансформації сполук із просторової групи P4/ncc (A) в I4/mcm (B), що знаходиться у межах значень $Z_{сер} \sim 60-62$. Сполуки $Tl_9P(As, Sb, Bi)S_6$, $Tl_9P(As)Se_6$, $Tl_4Si(Ge, Sn, Pb)S_3$ і $Tl_4Si(Ge, Sn)Se_3$ віднесено до просторової групи (A), а $Tl_9P(As, Sb, Bi)Te_6$, $Tl_9Sb(Bi)Se_6$, $Tl_4Si(Ge, Sn, Pb)S_3$, Tl_4PbSe_3 , – до (B).

- Відмічено чітку тенденцію до зростання величини Z_T для окремо взятих тіо-, селено- та телуороподібних сполук при взаємозаміщеннях $Si \rightarrow Ge \rightarrow Sn \rightarrow Pb$. Аналогічні зміни Z_T встановлено для переважної більшості сполук типу (II) при переходах $P \rightarrow As \rightarrow Sb \rightarrow Bi$. Виняток із зазначеної тенденції складають тіо-, селено- і телуороподібні бісмуту.

Список використаних джерел

- Переш Є.Ю., Козьма А.А., Барчій І.Є., Федорчук А.О., Малаховська Т.О., Кун Г.В., Зубака О.В., Курах Т.І. Про взаємозв'язок деяких

характеристик сполук $Tl_4B^{IV}C_3$ і $Tl_9B^VC_6$ (B^{IV} – Sn, Pb; B^V – Sb, Bi; C – S, Se, Te) із середнім зарядом їхніх атомних ядер. Науковий вісник Ужгородського університету. Серія «Хімія». 2017, 37, 38–43.

2. Wölfling B., Kloc C., Ramirez A. Bucher E. Thermoelectric properties of the compounds $Tl_9 - X - Q_6$ (X – antimony, bismuth; Q – selenium, tellurium). 18-th International Conference on

Thermoelectrics. Baltimore, MD, USA, 1999, 546–549.

3. Marsh R.E. On the space groups of Tl_5Te_3 and Tl_2Te_3 . *J. Solid State Chem.* 1991, 92(2), 594–595. Doi: 10.1016/0022-4596(91)90366-P.

4. 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. Doi: 10.1016/0022-4596(90)90087-E.

Стаття надійшла до редакції: 15.05.2021.

REGULARITIES OF CHANGES AND PREDICTION OF MELTING POINTS AND THERMOELECTRIC FIGURE OF MERIT FOR THE COMPOUNDS $Tl_4B^{IV}C_3$ AND $Tl_9B^VC_6$ (B^{IV} – Si, Ge, Sn, Pb; B^V – P, As, Sb, Bi; C – S, Se, Te)

Peresh E.Yu., Malakhovska T.O., Barchii I.E., Sidey V.I., Zubaka O.V., Kozma A.A.

*Uzhhorod National University, Pidgirna Street 46, Uzhgorod, 88000, Ukraine.
e-mail: vasylysidey@hotmail.com*

The study is a continuation of the systematic investigation of the compounds which are the crystal chemical analogues of the Tl_5Te_3 structure, crystallizing in the tetragonal space groups $I4/mcm$ or $P4/ncc$. The studies conducted by the staff of the Uzhhorod National University over the past decades have found that these compounds exhibit a number of physical properties that are promising for practical use in modern technology. The subject of this work was the relationship between some physicochemical properties of the ternary chalcogenide compounds, such as $Tl_4B^{IV}C_3$ and $Tl_9B^VC_6$ (where B^{IV} = Si, Ge, Sn, Pb; B^V = P, As, Sb, Bi; and C = S, Se, Te), and the average charge (Z_{ave}) of the compounds' atomic nuclei. Some of the predicted values of the melting temperature presented in the work may correspond to the temperature of the peritectic (or other type) transformation, as the nature of the formation and properties of this type of compounds have not yet been studied.

For the first time, based on the results of collecting the literature data, detailed analysis and conclusions from them, the predicted melting temperature (T_m) values for 24 chalcogenide compounds of the $Tl_4B^{IV}C_3$ (I) and $Tl_9B^VC_6$ (II) compositions were established. There are five separate groups of the ternary chalcogenides of the both aforementioned types with a linear dependence of the changes in properties in the coordinates $T_m - Z_{ave}$, which include the analogues with both space groups, $P4/ncc$ and $I4/mcm$. The limiting range of the Z_{ave} values of transformation of the above compounds from the space group $P4/ncc$ to the $I4/mcm$ one has been established; the defined range is within the Z_{ave} of ~60-62. The ternary compounds $Tl_9P(As,Sb,Bi)S_6$, $Tl_9P(As)Se_6$, $Tl_4Si(Ge,Sn,Pb)S_3$ and $Tl_4Si(Ge,Sn)Se_3$ belong to the space group $P4/ncc$, while the chalcogenides $Tl_9P(As,Sb,Bi)Te_6$, $Tl_9Sb(Bi)Se_6$, $Tl_4Si(Ge,Sn,Pb)S_3$ and Tl_4PbSe_3 belong to the space group $I4/mcm$. There is a clear tendency to increase the value of the thermoelectric figure of merit Z_T for individual thio-, seleno- and tellurium-derived compounds at the substitution of the elements $Si \rightarrow Ge \rightarrow Sn \rightarrow Pb$. Similar changes in the Z_T values were also found for the vast majority of the type (II) compounds at the $P \rightarrow As \rightarrow Sb \rightarrow Bi$ transitions. The exceptions to this trend are thio-, selenium- and tellurium bismuth derivatives.

Keywords: ternary chalcogenides; melting point; thermoelectric figure of merit; crystal structures.

References

1. Peresh E.Yu., Kozma A.A., Barchiy I.E., Fedorchuk A.O., Malakhovska T.O., Kun A.V., Zubaka O.V., Kurach T.I. About reciprocal connectivity of some characteristics $Tl_4B^{IV}C_3$ and $Tl_9B^VC_6$ (B^{IV} – Sn, Pb; B^V – Sb, Bi; C – S, Se, Te) compounds of their atomic nuclei average charge. *Scientific Bulletin of the Uzhhorod University. Series «Chemistry»*. 2017, 37, 38–43 (in Ukr.).
2. Wölfing B., Kloc C., Ramirez A. Bucher E. Thermoelectric properties of the compounds $Tl_9 - X - Q_6$ (X – antimony, bismuth; Q – selenium, tellurium). *18-th International Conference on Thermoelectrics*. Baltimore, MD, USA, 1999, 546–549.
3. Marsh R.E. On the space groups of Tl_5Te_3 and Tl_2Te_3 . *J. Solid State Chem.* 1991, 92(2), 594–595. Doi: 10.1016/0022-4596(91)90366-P.
4. 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. Doi: 10.1016/0022-4596(90)90087-E.