

УДК [541.123+536]:546.22/24

НЕКОТОРЫЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ХАРАКТЕРА ФАЗООБРАЗОВАНИЯ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ФУНКЦИЙ ОБРАЗОВАНИЯ ТРОЙНЫХ ХАЛЬКОСТИБНИТОВ И ХАЛЬКОВИСМУТИДОВ ТАЛЛИЯ

Джафаров Я.И.

Бакинский Государственный Университет, Баку, e-mail: yasin.cafarov@hotmail.com

Проведен сравнительный анализ фазовых диаграмм систем Tl-B^V-X (где B^V-Sb, Bi; X-S, Se, Te) и термодинамических функций образования промежуточных фаз в этих системах. Обнаружены и объяснены некоторые закономерности в характере фазообразования и термодинамических свойств промежуточных фаз. Получены линейные корреляционные зависимости, связывающие термодинамические функции образования соединений Tl₃B^VX₆, TlB^VX₂ с разностью электроотрицательностей и силовых характеристик элементов B^V и X.

Ключевые слова: халькостибниты и хальковисмутиты таллия, твердые растворы, фазовые диаграммы, термодинамические свойства

SOME REGULARITIES OF PHASEFORMATION CHARACTER AND THERMODYNAMIC FUNCTIONS OF FORMATION OF TERNARY THALLIUM CHALCOSTIBNITES AND CHALCOBISMUTITES

Jafarov Y.I.

Baku State University, Baku, e-mail: yasin.cafarov@hotmail.com

A comparative analysis of the phase diagrams of the Tl-B^V-X (where B^V-Sb, Bi; X-S, Se, Te) systems and the thermodynamic functions of formation of intermediate phases in these systems are carried out. Some regularities of phase formation character and thermodynamic properties of intermediate phase are detected and explained. The linear correlations between thermodynamic functions of formation of Tl₃B^VX₆ and TlB^VX₂ compounds with the difference in electronegativity and power characteristics of the elements B^V and X are obtained.

Keywords: thallium chalcostibnites and chalkobismutites, solid solutions, phase diagrams and thermodynamic properties

Халькостибниты и хальковисмутиты таллия относятся к числу важных функциональных материалов. Еще в 70-х годах прошлого века были изучены [19] оптические свойства TlSbS₂ и показана перспективность его для создания малоинерционных приемников импульсов излучения в видимой области спектра. Результаты дальнейших исследований [24, 25, 34, 35] показали, что тиостибниты таллия Tl₃SbS₃, TlSbS₂, Tl₃SbS₄ и TlSb₃S₅, а также TlBiS₂ обладают интересными фотоэлектрическими и акустооптическими свойствами и являются перспективными для применения в качестве соответствующих материалов. Соединение Tl₃SbS₃ [31] считается перспективным материалом в качестве детектора ядерного и γ-излучения. В [27] показано, что TlSbSe₂ проявляет эффект переключения с напряжением.

Тройные соединения, образующиеся в системах Tl-Bi-Se, Tl-Sb-Te и Tl-Bi-Te, являются объектами многочисленных исследований в связи с их перспективностью использования в качестве низкоомных полупроводников с высокими термоэлектрическими показателями [20, 26, 28, 29, 33]. Наилучшие термоэлектрические свойства демонстрирует соединение Tl₃BiTe₆ [37, 38].

Соединения типа TlB^VX₂ (где B^V-Sb, Bi; X-S, Se, Te) являются перспективными кандидатами на роль топологических изоляторов [14, 21-23, 30, 32]. Отличительной особенностью данных материалов является то, что они, будучи изоляторами в объёме, обладают бесщелевыми состояниями на поверхности, благодаря которым возможно протекание спин-поляризованного тока практически без потерь энергии. Такие необычные свойства топологических изоляторов дают потенциальную возможность для их использования в новых спинтронных и магнетоэлектрических приборах, а также для создания квантовых компьютеров.

Как следует из вышеуказанного, халькостибниты и хальковисмутиты таллия являются перспективными материалами и разработка физико-химических основ получения этих соединений и многокомпонентных фаз на их основе актуально.

Разработка методов направленного синтеза многокомпонентных фаз, как правило, связана с исследованиями фазовых равновесий и термодинамических свойств в соответствующих системах.

Фазовые равновесия в тройных системах Tl-Sb-Te [1], Tl-Bi-S [4,5], Tl-Bi-Se [3,6] изучены достаточно подробно. Построены

фазовые диаграммы этих систем и определены термодинамические свойства обнаруженных тройных фаз. Литературные сведения относительно этих систем не вызывают особого сомнения и достаточно корректны, что нельзя сказать относительно тройных систем Tl-Sb-S(Se) и Tl-Bi-Te. Анализ имеющихся данных показывает их противоречивость и недостаточность для установления полной взаимосогласованной картины фазовых равновесий в указанных системах.

Учитывая это, нами предприняты повторные комплексные исследования фазовых равновесий и термодинамических свойств этих систем [2, 9–13]. Определены области первичной кристаллизации и области гомогенности обнаруженных тройных фаз. Построены фазовые диаграммы некоторых политемпературных разрезов, изотермических сечений при 400К и проекции поверхности ликвидуса. Установлены типы и координаты нон- и моновариантных равновесий. Из измерений ЭДС вычислены парциальные и интегральные термодинамические функции тройных фаз.

Наличие экспериментальных данных по всем системам Tl-B^V-X (B^V-Sb, Bi; X-S, Se, Te) позволяет провести сравнительный анализ их фазовых диаграмм (рисунок) и термодинамических функций образования промежуточных фаз в этих системах (таблица).

Основной характеристикой фазообразования в системах Tl-B^V-X является число промежуточных фаз, которые в указанных системах изменяются следующим образом (рис.1): Tl-Sb-S (6), Tl-Sb-Se (4), Tl-Sb-Te (2), Tl-Bi-S (2), Tl-Bi-Se (2), Tl-Bi-Te (2). Как видно, в сурьмасодержащих системах число промежуточных фаз при переходе от сульфидов к селенидам и далее к теллуридам постепенно уменьшается, а в висмут содержащих системах остается постоянным.

Как известно [16], оба 6s²-электрона атома таллия подвержены сильному эффекту проникновения через двойной экран d- и f-электронных облаков. В результате затрудняется участие s-электронов в образовании химических связей. Поэтому у таллия валентным часто является 6p-электрон, а степень окисления +1 более стабильна, чем характеристическая +3. Это сказывается в закономерном уменьшении термической и термодинамической устойчивости халькогенидов таллия в сульфидах, селенидах и теллуридах с увеличением степени окисления таллия [36].

Наличие заполненных предвнешних (n-1) d (для Bi еще (n-2)f) – уровней обуславливают уменьшение устойчивости высшей степени окисления (+5) у сурьмы и висмута. В силу этого все халькогениды

B₂^VX₃ (B^V-Sb, Bi; X-S, Se, Te) являются неустойчивыми. Термодинамическая стабильность халькогенидов B₂^VX₃, как следовало ожидать по разностям электроотрицательностей, при переходе S → Se → Te уменьшается, а при переходе Sb → Bi увеличивается [15].

Так как в двойных системах Tl(B^V)-X более устойчивыми являются соединения Tl₂X и B₂^VX₃ во всех системах Tl-B^V-X разрезы Tl₂X-B₂^VX₃ являются практически квазибинарными и характеризуются образованием промежуточных соединений. Все образующиеся тройные фазы подчиняются закону простых кратных отношений. Во всех системах Tl₂X-B₂^VX₃ при эквимольном соотношении исходных компонентов образуются соединения состава TlB^VX₂. С увеличением различия в кислотно-основных свойствах между Tl₂X и Sb₂X₃ происходит заметное усложнение химического взаимодействия в системах, которое сказывается в закономерном увеличении количества образующихся соединений: Tl₃SbS₃, TlSbS₂, TlSb₃S₅, TlSb₅S₈ в системе Tl₂S-Sb₂S₃; Tl₉SbSe₆, Tl₃SbSe₃, TlSbSe₂, TlSb₃Se₅ в системе Tl₂Se-Sb₂Se₃; Tl₉SbTe₆, TlSbTe₂ в системе Tl₂Te-Sb₂Te₃.

В соединениях TlSbX₂ и TlBiX₂ с увеличением электроотрицательности халькогена увеличивается доля ионной составляющей химической связи, что приводит к закономерному изменению характера плавления (TlSb(Bi)Te₂ плавятся инконгруэнтно, остальные – конгруэнтно, сульфиды образуют более острые максимумы, чем селениды), повышению температур плавления конгруэнтно плавящихся соединений и повышению термодинамической стабильности халькогенидов. В этом случае, для халькостибнитов наблюдается уменьшение симметрии кристаллической структуры соединений: гексагональная для TlSbTe₂, моноклинная для TlSbSe₂, триклинная для TlSbS₂. Все хальковисмутиды TlBiX₂ образуют ромбоэдрическую кристаллическую структуру с Пр.гр. R3m. При переходе S → Se → Te параметры кристаллической решетки увеличиваются.

В системах Tl₂S(Se)-Sb₂S(Se)₃ вблизи халькогенидов сурьмы образуются тройные соединения TlSb₃S₅, TlSb₅S₈ и TlSb₃Se₅. Образование этих соединений, видимо, связано с заменой в структуре Sb₂S₃ и Sb₂Se₃ части атомов сурьмы атомами таллия, что приводит к дефициту атомов в подрешетке халькогена и вызывает перестройку кристаллической структуры из ромбической в моноклинную в случае сульфидов, а в селенидной системе лишь увеличивается параметр кристаллической решетки.

В селен- и теллурсодержащих системах Pb-V-X по разрезу $\text{Pb}_2\text{X}-\text{B}_2^{\text{V}}\text{X}_3$ образуются соединения с общей формулой $\text{Pb}_9\text{B}^{\text{V}}\text{X}_6$. Это объясняется кристаллической структурой Pb_2Se и Pb_5Te_3 . Как известно [18], в кристаллической структуре Pb_2Se между слоями Se и Pb могут внедряться атомы селена с образованием фазы переменного состава $\text{Pb}_2\text{Se}-\text{Pb}_5\text{Se}_3$.

Кристаллохимический анализ кристаллических структур Pb_2Se и Pb_5Te_3 показывает, что в их структуре тетраэдры таллия могут быть заполнены халькогеном или металлом, а слои могут быть составлены не только из одного сорта атомов, но и из атомов металла и халькогена. Это положение дает возможность предположить новые структурные варианты на основе структур Pb_2Se и Pb_5Te_3 путем замещения атомов таллия различными металлами, обладающими той же валентностью и близкими ионными радиусами. Нами проведен сравнительный анализ дифрактограмм Pb_2Se , Pb_5Te_3 и $\text{Pb}_9\text{B}^{\text{V}}\text{X}_6$. Установлено, что дифрактограммы тройных соединений $\text{Pb}_9\text{B}^{\text{V}}\text{X}_6$ лучше согласуются с данными для Pb_5Te_3 . Сопоставление формул Pb_5Te_3 и $\text{Pb}_9\text{B}^{\text{V}}\text{X}_6$ показывает, что если в структуре $4(\text{Pb}_5\text{Te}_3)$ два атома таллия заменить на атомы B^{V} , то получим $2(\text{Pb}_9\text{B}^{\text{V}}\text{X}_6)$.

Образование в указанных системах соединений типа $\text{Pb}_9\text{B}^{\text{V}}\text{X}_6$ может быть объяснено также с точки зрения валентного состояния таллия в Pb_5Te_3 . Как и в других халькогенидах в этом соединении теллур находится в валентном состоянии Te^{2-} . Для

того, чтобы в структуре $4(\text{Pb}_5\text{Te}_3)$ 20 атомов таллия предоставляли 24 электрона, атомы таллия должны находиться в различных валентных состояниях. Так как для таллия характерны валентные состояния Pb^+ и Pb^{3+} , то можно предположить, что из двадцати атомов таллия восемнадцать находятся в состоянии Pb^+ , а два – в состоянии Pb^{3+} , т.е. формулу $4(\text{Pb}_5\text{Te}_3)$ можно представить в виде $2(\text{Pb}_9^{3+}\text{Pb}^+\text{Te}_6)$. С этой точки зрения в кристаллической структуре Pb_5Te_3 положения 4с равномерно заняты атомами Pb^+ и Pb^{3+} . Заменой Pb^{3+} трехвалентными атомами сурьмы и висмута образуются тройные соединения Pb_9SbTe_6 и Pb_9BiTe_6 соответственно, в селенидных системах Pb_9SbSe_6 и Pb_9BiSe_6 .

Изоструктурность теллуридов $\text{Pb}_9\text{B}^{\text{V}}\text{Te}_6$ с Pb_5Te_3 и селенидов $\text{Pb}_9\text{B}^{\text{V}}\text{Se}_6$, Pb_5Se_3 и Pb_2Se выражается в образовании в тройных системах Pb-V-Se(Te) непрерывных рядов твердых растворов между соответствующими двойными и тройными соединениями (рисунок).

В теллурсодержащих системах между твердыми растворами на основе Pb_2Te (α) и $\text{Pb}_9\text{B}^{\text{V}}\text{Te}_6$ (δ) наблюдаются (рис. 1, в, е) морфотропные фазовые переходы (Pb_2Te кристаллизуется в моноклинной структуре, а $\text{Pb}_9\text{B}^{\text{V}}\text{Te}_6$ – в тетрагональной).

Следует отметить, что в системах Pb-V-X термодинамическая и термическая стабильность изоформальных промежуточных фаз при переходе $\text{Te} \rightarrow \text{Se} \rightarrow \text{S}$ и $\text{Sb} \rightarrow \text{Bi}$ увеличивается, что связано с увеличением разности электроотрицательностей составляющих их компонентов.

Стандартные термодинамические функции образования и стандартные энтропии тройных фаз в системах Pb-V-X [2, 3, 7, 9, 12]

Соединение	$-\Delta_f G_{f,298}^0$	$-\Delta H_{f,298}^0$	$S_{298}^0, \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}}$
	кДж/моль		
PbSb_3S_5	$311,9 \pm 7,9$	$315,6 \pm 8,1$	$348,4 \pm 7,5$
PbSbS_2	$143,2 \pm 2,7$	$146,0 \pm 3,1$	$164,1 \pm 4,0$
Pb_3SbS_3	$251,6 \pm 2,9$	$255,9 \pm 4,2$	$319,4 \pm 7,7$
PbSb_3Se_5	$264,9 \pm 12,4$	$270,6 \pm 11,0$	$392,5 \pm 18,5$
PbSbSe_2	$130,6 \pm 4,4$	$134,3 \pm 4,7$	$181,8 \pm 11,8$
Pb_3SbSe_3	$238,8 \pm 4,8$	$242,3 \pm 6,7$	$352,9 \pm 17,6$
Pb_9SbSe_6	$558,1 \pm 5,9$	$566,0 \pm 12,0$	$840,9 \pm 34,0$
PbSbTe_2	$76,9 \pm 2,3$	$73,5 \pm 2,2$	$197,5 \pm 8,6$
Pb_9SbTe_6	$421,3 \pm 6,9$	$402,9 \pm 10,2$	$858,3 \pm 30,8$
PbBiS_2	$163,5 \pm 4,1$	$170,0 \pm 4,6$	$206,7 \pm 13,8$
PbBiSe_2	$141,5 \pm 0,9$	$139,7 \pm 3,0$	$211,4 \pm 6,7$
Pb_9BiSe_6	$578,1 \pm 2,2$	$573,9 \pm 9,1$	$873,2 \pm 25,7$
PbBiTe_2	$91,2 \pm 2,4$	$89,8 \pm 2,1$	$235,0 \pm 8,6$
Pb_9BiTe_6	$441,4 \pm 5,8$	$434,4 \pm 8,3$	$955,4 \pm 25,0$

мы степень окисления +5 оказывается более стабильной, чем для висмута. Отметим, что среди двойных сульфидов сурьмы соединения, содержащие Sb(+3) более стабильны. Это проявляется в их конгруэнтном плавлении (Tl_3SbS_3 и $TlSbS_2$) или сравнительно высокой температуре разложения ($TlSb_3S_5$ -693K, $TlSb_5S_8$ -683K). Тройные соединения, содержащие Sb(+5) плавятся инконгруэнтно и имеют более низкие температуры разложения (Tl_3SbS_4 -570K, $TlSbS_3$ -673K). Свободная энергия образования ($-\Delta G^0$ на г·атом⁻¹) уменьшается в ряду: $TlSbS_2$, Tl_3SbS_3 , $TlSb_3S_5$, $TlSb_5S_8$, Tl_3SbS_4 , $TlSbS_3$. Стабильность Tl_3SbS_4 относительно $TlSbS_3$, по-видимому, связана с числом атомов серы, приходящихся на один атом сурьмы.

Во всех исследованных системах $Tl-V-X$ разрезы TlV^VX_2-X (V^V , TlX), $Tl_9V^VX_6$ ($Tl_3V^VX_3$)- $TlX(V^V)$ являются квазибинарными или стабильными ниже солидуса. Только в системе $Tl-Sb-S$ разрез Tl_3SbS_3 - TlS не является стабильным ниже солидуса, что связано с образованием в системе $Tl-Sb-S$ промежуточного соединения Tl_3SbS_4 и наличием в граничной системе $Tl-S$ соединения Tl_4S_3 .

В системах $Tl-Sb-X$ поверхность ликвидуса сурьмы охватывает большую часть фазовой диаграммы, что объясняется большой термической стабильностью сурьмы по сравнению с другими фазами. В этих системах значительная часть сурьмы первично кристаллизуется монотектически.

Во всех системах $Tl-Bi-X$ поверхность ликвидуса элементарного висмута практически вырождена ввиду его низкой температуры плавления.

Во всех системах $Tl-V^V-X$ значительную часть поверхности ликвидуса занимают поля первичной кристаллизации соединений TlV^VX_2 , $Tl_9V^VX_6$, что связано с их большой термодинамической и термической стабильностью.

В системах $Tl-V^V-X$ при переходе $S \rightarrow Se \rightarrow Te$ наблюдается закономерное увеличение площади поверхности ликвидуса элементарного халькогена.

Площади полей первичной кристаллизации тройных соединений-аналогов при переходах $Te \rightarrow Se \rightarrow S$ и $Sb \rightarrow Bi$ увеличиваются, что связано с увеличением термической и термодинамической устойчивостью этих фаз при соответствующих переходах.

Нами с помощью метода наименьших квадратов проведен корреляционный анализ зависимости термодинамических функций образования тройных соединений в системах $Tl-V^V-X$ от различных физико-химических характеристик образующих их элементов. Выборочный коэффициент корреляции

оказался близким к единице, т.е. сильная корреляционная связь оказалась между $\Delta_f G^0(298K)$, $\Delta_f H^0(298K)$ тройных соединений – аналогов типа TlV^VX_2 , $Tl_9V^VX_6$ и разностью электроотрицательностей ($\Delta \epsilon_0$) и силовых характеристик ($\Delta \gamma_{орб}$) элементов V^V и X . Полученные уравнения регрессии, отвечающие корреляционной связи, имеют следующие линейные зависимости:

$$\begin{aligned} &\text{для соединений типа } TlV^VX_2 \\ &-\Delta_f G^0(298K) = 68,53 + 128,6\Delta \epsilon_0, \\ &-\Delta_f G^0(298K) = -63,75 + 148,2\Delta \gamma_{орб}, \\ &-\Delta_f H^0(298K) = -65,04 + 139,1\Delta \epsilon_0, \\ &-\Delta_f H^0(298K) = -81,52 + 163,0\Delta \gamma_{орб}; \\ &\text{для соединений типа } Tl_9V^VX_6 \\ &-\Delta_f G^0(298K) = 399,1 + 285,3\Delta \epsilon_0, \\ &-\Delta_f G^0(298K) = -199,3 + 607,3\Delta \gamma_{орб}, \\ &-\Delta_f H^0(298K) = 383,8 + 315,9\Delta \epsilon_0, \\ &-\Delta_f H^0(298K) = -268,2 + 663,1\Delta \gamma_{орб}. \end{aligned}$$

При вычислениях нами использованы значения электроотрицательности элементов по Полингу [17] и силовые характеристики атомов ($\gamma_{орб}$), приведенные в [8].

Список литературы

1. Бабанлы М.Б., Азизулла А., Кулиев А.А. Система $Tl-Sb-Te$. // Ж.неорган.химии. – 1985. – Т. 30, № 4. – С. 1051–1059.
2. Бабанлы М.Б., Джафаров Я.И., Кулиев А.А. Фазовые равновесия и термодинамические свойства системы $Tl-Sb-Te$ // Ж. физической химии. – 1987. – Т. 61, № 10. – С. 2599–2604.
3. Бабанлы М.Б., Замани И.С., Азизулла А., Кулиев А.А. Фазовые равновесия и термодинамические свойства системы $Tl_3Sb_3S_5-Bi_2Se_3-Se$ // Ж. Неорган.химии. – 1990. – Т. 35, № 5. – С. 1285–1289.
4. Бабанлы М.Б., Кесаманлы М.Ф. Система $Tl-Tl_3S_2-Bi_2S_3-Bi$ // Ж. Неорган. Химии. – 1988. – Т. 33, № 9. – С. 2371–2375.
5. Бабанлы М.Б., Кесаманлы М.Ф., Кулиев А.А. Система $Tl_3S-TlBiS_2-S$ // Ж. Неорган. химии. – 1988. – Т. 33, № 6. – С. 1546–1550.
6. Бабанлы М.Б., Поповкин Б.А., Замани И.С., Гусейнова Р.Р. Фазовые равновесия в системе $Tl-Bi-Se$ // Ж. Неорган. химии. – 2003. – Т. 48, № 2. – С. 2091–2213.
7. Бабанлы М.Б., Юсубов Ю.А., Абишев В.Т. Метод электродвижущих сил в термодинамике сложных полупроводниковых веществ. – Баку, 1992. – 322 с.
8. Головилов А.А. Периодическая система Д.И. Менделеева и силовые характеристики элементов. – Новосибирск: Наука, 1981. – 95 с.
9. Джафаров Я.И., Бабанлы И.М., Имамалиева С.З., Бабанлы М.Б. Твердофазные равновесия в системе $Tl-Sb-S$ и термодинамические свойства тройных соединений. // Неорг. материалы, 2011, т. 47, № 6, С. 654–657.
10. Джафаров Я.И., Бабанлы М.Б., Кулиев А.А. Система $Tl-Sb-Se$. // Ж. неорган. химии 1998, т. 43, № 8, С. 1385–1391.
11. Джафаров Я.И., Имамалиева С.З., Бабанлы М.Б. Некоторые политемпературные сечения фазовой диаграммы системы $Tl-Bi-Te$ //Международный журнал прикладных и фундаментальных исследований, РАЕ, 2014, № 5, ч.2, С. 51–56.
12. Джафаров Я.И., Имамалиева С.З., Бабанлы М.Б. Термодинамическое исследование системы $Tl-Bi-Te$ методом ЭДС / Азерб.хим.журнал, 2013, № 4, С. 75–79.
13. Джафаров Я.И., Имамалиева С.З., Бабанлы М.Б. Фазовые равновесия в системе $Tl_3S-Sb_2S_3-S$ // European Applied Sciences, 2014, № 3, С. 142–148.

14. Еремеев С.В., Коротеев Ю.М., Чулков Е.В. Тройные халькогениды полуметаллов на основе таллия (Tl-V-VI) – новый класс трехмерных топологических изоляторов // Письма в ЖЭТФ, 91:11 (2010), 664–668.
15. Мелех Б.Т., Семенкович С.А., Андреев А.А. Термодинамические свойства соединений непереходных элементов IV и V групп с серой, селеном, и теллуром. / В.кн.: Термодинамические свойства интерметаллических фаз. Киев. 1982, С. 73–87.
16. Неорганическая химия в трех томах. Под ред. Третьякова Ю.Д. Издательский центр «Академия», 2004. (240 с.), 2004 (368 с.), 2007 (352 с.).
17. Полинг Л., Полинг П. Химия. – М.: Мир, 1978, 686 с.
18. Стасова М.М., Вайнштейн Б.К. Электронографическое определение структуры Tl_2Se // Кристаллография, 1958, т. 3, № 2, С. 141–147.
19. Степанов Г.И., Боттрос И.В., Чиник Б.С., Чебан А.Г. Оптические свойства монокристаллов $TlSbS_2$ и $TlSbSe_2$ в инфракрасной области. //Физ. тв. тела, 1975, т.17, № 1, С. 166–169.
20. Шевельков А.В. Химические аспекты создания термоэлектрических материалов // Успехи химии, 2008, т. 77, № 1, С. 3–21.
21. Binghai Y. Prediction of topological insulators in $Tl-BiSe_3$ family of chalcogenides // CECAM-HQ-EPFL, Lausanne, Switzerland, 2012.
22. Eremeev S.V., Bihlmayer G., Vergniory M., et al. Ab initio electronic structure of thallium-based topological insulators // Phys.Rev B, 2011, v. 83, P. 205129–205136.
23. Eremeev S.V., Landolt G., Aliyev Z.S., Babanly M.B., Amiraslanov I.R. et al. Atom-specific spin mapping and buried topological states in a homologous series of topological insulators // Nature Commun., 2012, v. 3, P. 635.
24. Estrella V., Nair M.T.S., Nair P.K. Thallium antimony sulfide and thallium bismuth sulfide thin films produced by heating chemically deposited multi-layers // Semicond.Sci.Tech., 2002, v. 17, P. 1198–1204.
25. Grzetic I., Zunic T.B. The photoelectron-spectra of some Tl-Sb sulfosalts. // Phys.Chem.Min., 1993, v. 20, P. 285–296.
26. Guire M.A., Reynolds T.K., DiSalvo F.J. Exploring thallium compounds as thermoelectric materials: seventeen new thallium chalcogenides // Chem.Mater., 2005, v. 17, P. 2875–2885.
27. Kalkan N., Yildirim S., Ulutas K., Deger D. Electrical switching in $TlSbSe_3$ chalcogenide semiconductors // J.Elect. Mat, 2008, v.37, P. 157–160.
28. Kanatzidis M.G. The role of solid state chemistry in the discovery of new thermoelectric materials // Semiconductors and semimetals. / Ed. Terry M. Tritt San Diego; San Francisco; N.Y.; Boston; London; Sydney; Tokyo: Academ. Press, 2001, v. 69, P. 51–98.
29. Kurosaki K., Kosuga A., Muta H., Uno M., Yamanaka S. A high performance thermoelectric bulk with extremely low thermal conductivity // Appl.Phys.Lett., 2005, v. 87, P. 061919.
30. Lin H., Markiewicz R.S., Wray L.A., et al. Single-Dirac-Cone topological surface states in $TlBiSe_3$, class of Topological Insulators // Phys. Rev. Lett., 2010, v. 105, P. 036404.
31. Liu Z., Peters J.A., Sebastian M., Wessels B.W. et al. Characterization of thallium-based ternary semiconductor compounds for radiation detection, Proc. SPIE 8507, Hard X-Ray, Gamma-Ray, and Neutron Detector Physics XIV, 85070O (October 24, 2012); <http://dx.doi.org/10.1117/12.928325>.
32. Niu C., Dai Y., Yu L., Guo M., Ma Y., Huang B. Quantum anomalous Hall effect in doped ternary chalcogenide topological insulators $TlBiTe_2$ and $TlBiSe_2$ // App.Phys.Lett., 2011, v. 99, P. 142502.
33. Rowe D.M. Thermoelectrics Handbook: Macro to Nano. CRC Press, Taylor & Francis Group: Boca Raton, FL, USA, 2006, 1008 p.
34. Syrbu N.N., Dorogan V.V., Nemerenco L.L., Vieru T.S. Optical properties of Tl_3SbS_3 acousto-optic crystals // Opt.Com., 2006, v. 259, P. 744–750.
35. Syrbu N.N., Krasovsky V.T., Grincheshen I.N. Infrared vibrational modes in Tl_3SbS_3 , Tl_3AsS_3 and Tl_3AsSe_3 crystals // Cryst.Res.Tech., 2006, v. 29, P. 1095–1102.
36. Vasilyev V.P., Minayev V.S., Batyunya L.P. Thermodynamic properties, phase diagrams and glassformation of thallium chalcogenides // Chalcogenide Letters, 2013, v. 10, № 11, P. 485–507.
37. Wolfing B., Kloc C., Teubner J., Bucher E. High performance thermoelectric Tl_3BiTe_6 with an extremely low thermal conductivity // Phys. Rev. Lett., 2001, v. 86, P. 4350–4353.
38. Yamanaka Sh., Kosuka A., Korosaki K. Thermoelectric properties of Tl_3BiTe_6 . // J. All. Comp. 2003, v. 352, P. 275–278.