



Конденсированные среды и межфазные границы

Оригинальные статьи

DOI: <https://doi.org/10.17308/kcmf.2020.22/3117>

Поступила в редакцию 27.11.2020

Принята к публикации 15.12.2020

Опубликована онлайн 25.12.2020

ISSN 1606-867X

eISSN 2687-0711

УДК 546.66'24

Новые теллуриды таллия с редкоземельными элементами

©2020 С. З. Имамалиева 

Институт катализа и неорганической химии, НАН Азербайджана,
пр. Г. Джавида, 113, Баку AZ-1143, Азербайджан

Аннотация


Прямым взаимодействием стехиометрических количеств теллурида таллия Tl_2Te , элементарных редкоземельных элементов (РЗЭ) и теллура в вакуумированных (10^{-2} Па) кварцевых ампулах синтезированы соединения состава Tl_4LnTe_3 ($Ln-Nd, Sm, Tb, Er, Tm$). Полученные образцы идентифицированы методами дифференциального термического и рентгенофазового анализов. На основании данных термограмм нагрева показано, что указанные соединения плавятся с разложением по перитектическим реакциям. Анализ порошковых дифрактограмм показал, что они полностью индицируются в тетрагональной решетке типа Tl_5Te_3 (Пр.гр. $I4/mcm$). Используя уточнение Le Bail, рассчитаны параметры кристаллических решеток синтезированных соединений. Установлено, что при замещении атомов таллия, расположенных в центрах октаэдров, атомами РЗЭ наблюдается резкое уменьшение параметра a и увеличение параметра c . Это связано с тем, что замещение атомов таллия катионами РЗЭ приводит к усилению химической связи с атомами теллура. Это сопровождается некоторым искажением октаэдров и увеличением параметра c . Выявлена корреляция между параметрами кристаллических решеток и порядковым номером лантаноида: при переходе от неодима к тулию происходит практически линейное уменьшение обоих параметров кристаллической решетки, что, по-видимому, связано с лантаноидным сжатием. Полученные новые соединения дополняют обширный класс тройных соединений – структурных аналогов Tl_5Te_3 и представляют интерес как потенциальные термоэлектрические и магнитные материалы

Ключевые слова: теллуриды таллия – РЗЭ, структурные аналоги Tl_5Te_3 , дифференциальный термический анализ, рентгенофазный анализ, кристаллическая структура.

Источник финансирования: Работа выполнена в рамках научной программы международной лаборатории «Перспективные материалы для спинтроники и квантовых вычислений», созданной на базе Института катализа и неорганической химии НАНА (Азербайджан) и Международного физического центра Диноста (Испания) и частичной финансовой поддержке Фонда Развития Науки при Президенте Азербайджанской Республики - Грант EIF/MQM/Elm-Tehsil-1-2016-1(26)-71/01/4-M-33.

Для цитирования: Имамалиева С. З. Новые теллуриды таллия с редкоземельными элементами. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2020; 22(4): 460–465. DOI: <https://doi.org/10.17308/kcmf.2020.22/3117>

For citation: Imamaliyeva S. Z. New thallium tellurides with rare earth elements. *Kondensirovannyye sredy i mezhfaznyye granitsy = Condensed Matter and Interphases*. 2020;22(4): 460–465. DOI: <https://doi.org/10.17308/kcmf.2020.22/3117>

 Самира Закир Имамалиева, e-mail: samira9597a@gmail.com



Контент доступен под лицензией Creative Commons Attribution 4.0 License.

1. Введение

Одним из рациональных путей разработки новых функциональных материалов является поиск сложных структурных аналогов уже известных соединений, обладающих такими же свойствами, и оптимизация их характеристик направленным легированием [1–5].

Субтеллурид Tl_5Te_3 является одним из наиболее подходящих матричных соединений для получения новых тройных соединений – структурных аналогов и многокомпонентных фаз. Согласно фазовой диаграмме системы Tl–Te [6, 7], это соединение плавится конгруэнтно при 725 К и является фазой переменного состава с широкой областью гомогенности (34.5÷38 ат. % Te). Благодаря особенностям кристаллической структуры [8, 9], Tl_5Te_3 имеет ряд тройных катион- и анионзамещенных структурных аналогов.

В [10, 11] был получен новый класс соединений – теллуриды таллия – РЗЭ типа Tl_9LnTe_6 , являющиеся тройными структурными аналогами Tl_5Te_3 . Эти соединения дополняют обширный класс тройных соединений с общими формулами Tl_9AX_6 и Tl_4BX_3 (A – Sb, Bi, Au, In; B – Sn, Pb, Mo, Cu; X – Se, Te) [13–19]. Указанные соединения являются термоэлектриками с аномально низкой теплопроводностью [20–23], а некоторые из них проявляют оптические [24–26], магнитные [27, 28] свойства, а также свойства топологических изоляторов [29–31].

Как показано выше, Tl_5Te_3 кристаллизуется в тетрагональной структуре типа Cr_5B_3 (Пр. гр. $I4/mcm$) (рис. 1а) [8, 9]. Кристаллическая структура Tl_5Te_3 подробно описана в [5, 8, 9, 32]. В кристаллической решетке Tl_5Te_3 атомы таллия занимают две разные позиции и проявляют степени окисления +1 и +3. Часть атомов таллия (Tl2) находится в октаэдрических пустотах, а другая часть (Tl1) – в пустотах анионного каркаса теллура. Замена половины атомов таллия, расположенных в центрах октаэдров (Tl2), на катионы V^{+3} приводит к образованию соединений типа Tl_9VTe_6 , а их полная замена на катионы A^{+2} приводит к образованию соединений типа Tl_4ATe_3 .

Известно, что лантаноиды проявляют степени окисления +2 и +3. В соединениях типа Tl_9LnTe_6 лантаноиды проявляют степень окисления +3. Учитывая существование соединений типа $Tl_4A^{IV}X_3$, мы предположили возможность образования также соединений состава Tl_4LnTe_3 , в которых РЗЭ будет проявлять степень окисления +2. В работе [12] нами впервые были синтезированы и идентифицированы соединения Tl_4GdTe_3 и Tl_4DyTe_3 – представители указанного класса, подтверждена их изоструктурность с Tl_5Te_3 и рассчитаны параметры их кристаллических решеток.

В данной работе мы продолжили исследования в области халькогенидов таллия РЗЭ и сообщаем о синтезе некоторых новых соединений типа Tl_4LnTe_3 .

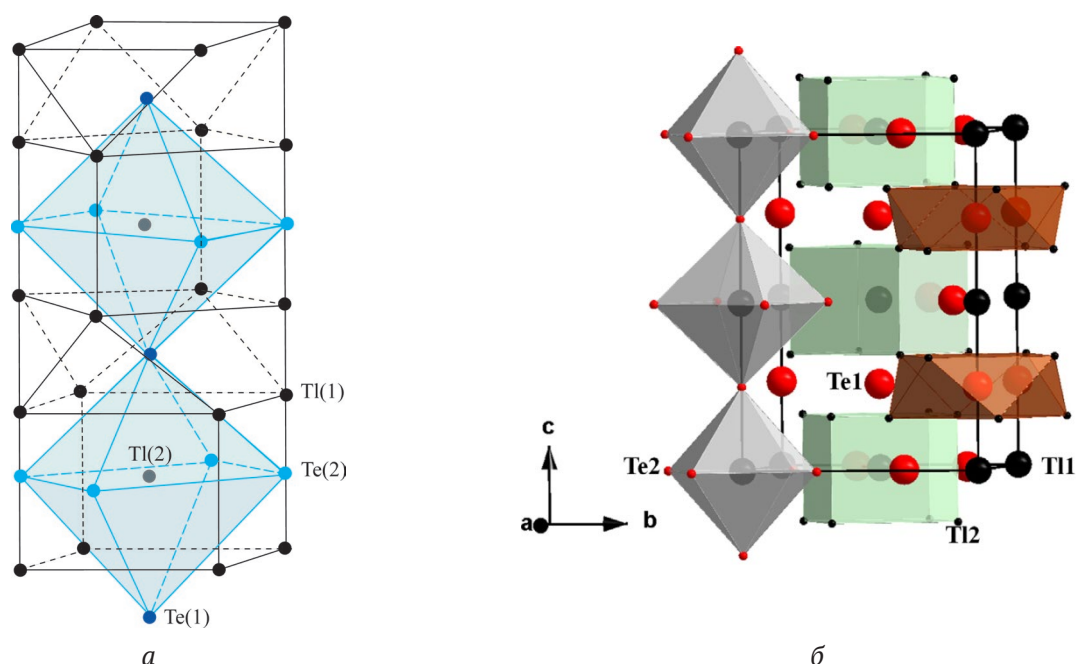


Рис. 1. Кристаллическая структура Tl_5Te_3 . Основной структурный элемент (а) [5], проекция на плоскость b, c (б) [28]

2. Эксперименты и их результаты

2.1. Материалы и синтез

Для проведения исследований использовали высокочистые элементы, приобретенные у фирмы Alfa Aesar: таллий (№ по каталогу 7440-28-0), теллур (13494-80-9), неодим (7440-00-8), самарий (7440-19-9), тербий (7440-27-9), эрбий (7440-52-0), тулий (7440-30-4).

Для предотвращения окисления на воздухе таллий хранится в воде, поэтому его высушивали непосредственно перед использованием. Принимая во внимание токсичность таллия и его соединений, во время работы с ним были использованы защитные перчатки.

Учитывая предыдущий опыт по синтезу соединений Tl_9LnTe_6 и Tl_4LnTe_3 [31–34], а именно, инконгруэнтный характер их плавления и тугоплавкость РЗЭ, соединения Tl_4LnTe_3 были синтезированы керамическим методом по особой методике. При синтезе были использованы не элементарные компоненты, а стехиометрические количества теллурида таллия Tl_2Te , лантаноида и теллура, поскольку лантаноиды с таллием образуют термодинамические стабильные соединения, препятствующие дальнейшей реакции синтеза тройных соединений. Сплавление проводили в вакуумированных (10^{-2} Па) кварцевых ампулах. После сплавления при 1000 К для приведения сплавов в состояние, максимально близкое к равновесному, литые неомогенизированные слитки были перетерты в порошок в агатовой ступе, тщательно перемешаны, запрессованы в цилиндрическую таблетку и отожжены при 700 К в течение 1000 ч.

С целью предотвращения взаимодействия лантаноидов с внутренними стенками кварцевой ампулы, синтез соединений проводили в графитизированных ампулах. Графитизирование проводили термическим разложением толуола.

Однофазность синтезированных соединений контролировали методами ДТА и РФА.

2.2. Методы

Исследования проводили методами дифференциального-термического (ДТА) и рентгенофазового анализов (РФА). Кривые нагревания снимали на дифференциальном сканирующем калориметре DSC NETZSCH 404 F1 Pegasus system и на собранной на основе электронного регистратора данных «ТС-08 Thermocouple Data Logger» установке многоканального ДТА в интервале температур от комнатной до ~ 1300 К. Порошковые дифрактограммы исходных соеди-

нений и промежуточных сплавов снимали на дифрактометре D2 Phaser с CuK_{α} -излучением в интервале углов $2\theta = 10\div 70^\circ$. Параметры кристаллических решеток исходных соединений и промежуточных сплавов были определены индентификацией порошковых дифрактограмм с помощью программного обеспечения Topas 4.2 методом *Le Bail*.

3. Результаты

Сопоставление порошковых дифрактограмм синтезированных образцов состава Tl_4LnTe_3 с Tl_5Te_3 и его типичным тройным аналогом Tl_4PbTe_3 показало, что все они имеют качественно одинаковую дифракционную картину (рис. 2). Все линии отражения полностью индентифицировались в структурном типе Tl_5Te_3 (Пр.гр. *I4/mcm*).

В таблице представлены параметры тетрагональных решеток Tl_4LnTe_3 , определенные с помощью компьютерной программы Topas V4.2, используя уточнение *Le Bail*. Здесь также приведены данные для других представителей этого класса соединений. Из данных таблицы следует, что замещение атомов таллия (Tl2), расположенных в центрах октаэдров теллура (рис. 1), атомами РЗЭ приводит к резкому уменьшению параметра *a* и увеличению параметра *c*. Это, по-видимому, связано с тем, что такое замещение приводит к усилению химической связи между атомами РЗЭ и Te(2) и уменьшению соответствующих межатомных расстояний, определяющих значение параметра *a*. В результате происходит некоторое искажение октаэдров теллура, что приводит к увеличению параметра *c*.

На рис. 3 приведены зависимости параметров кристаллической решетки соединений Tl_4LnTe_3 от порядкового номера лантаноида. Как видно, существует четкая корреляция: при переходе от неодима к тулию происходит практически линейное уменьшение обоих параметров кристаллической решетки, что, по-видимому, связано с уменьшением кристаллографического радиуса РЗЭ из-за лантаноидного сжатия [33].

Термограмма нагревания каждого из синтезированных соединений в интервале температур от комнатной до 1300 К содержала один четкий эндотермический эффект при 760–775 К (табл.). Учитывая трудность гомогенизации образцов, полученных методом сплавления, и сложную картину на кривых ДТА охлаждения, эти эффекты не могут быть отнесены к точке конгруэнтного плавления. По-видимому, указанные соединения плавятся с разложением по перитектическим реакциям, и их полный переход в

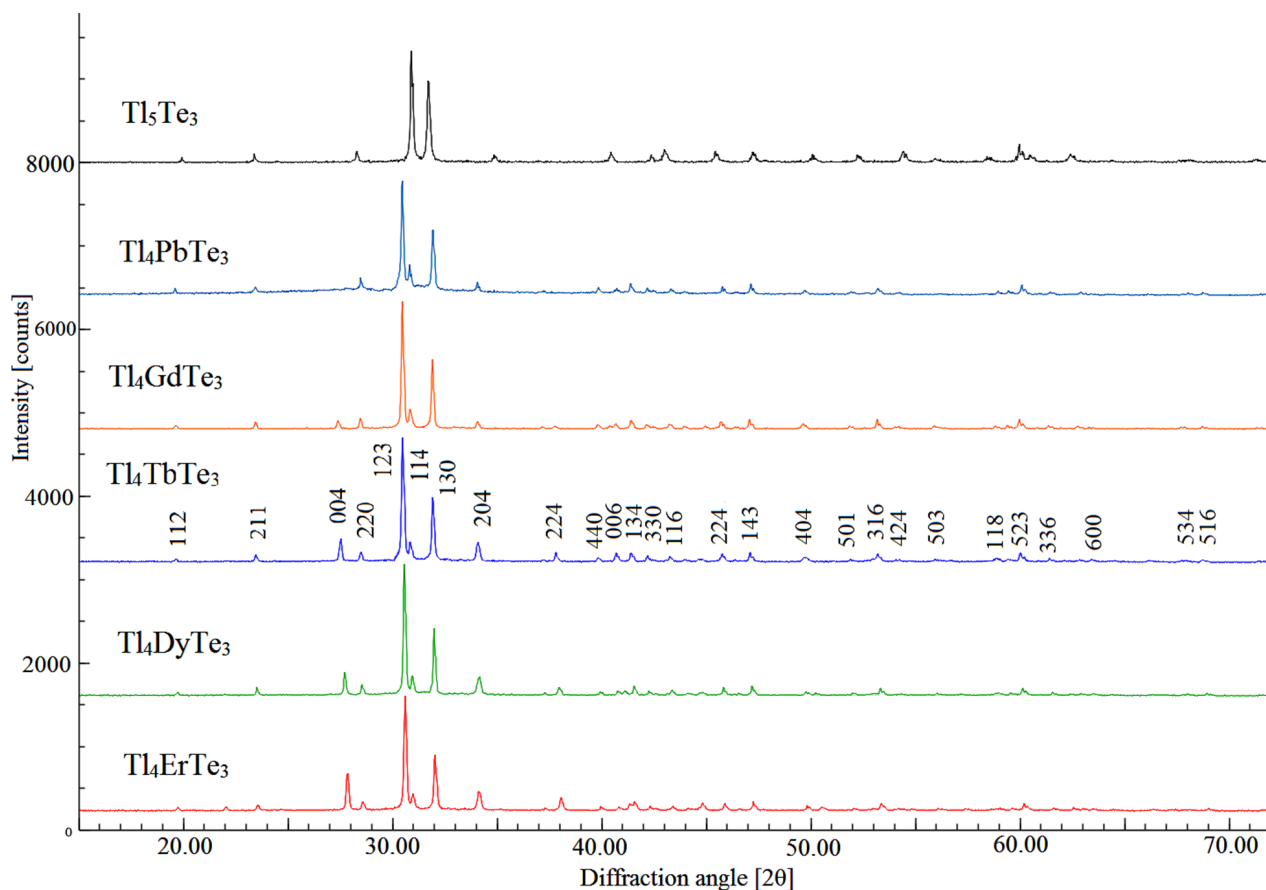


Рис. 2. Порошковые дифрактограммы некоторых соединений типа Tl_4LnTe_3

Таблица. Кристаллографические параметры Tl_5Te_3 и его тройных структурных аналогов типа $Tl_4A^{IV}Te_3$

Фаза	Параметры тетрагональной решетки, Пр.гр. $I4/mcm$, $Z = 4$		Температуры плавления	Источник
	a , Å	c , Å		
Tl_5Te_3	8.930	12.598	725	[8]
Tl_4SnTe_3	8.820	13.010	823	[15]
Tl_4PbTe_3	8.841	13.056	893	[15]
Tl_4CuTe_3	8.929	12.603	–	[17]
Tl_4MoTe_3	8.930	12.575	–	[18]
Tl_4NdTe_3	8.8885(7)	13.0952(12)	775	наст. раб.
Tl_4SmTe_3	8.8752(6)	13.0784(11)	772	наст. раб.
Tl_4GdTe_3	8.8766(7)	13.0756(13)	770	[12]
Tl_4TbTe_3	8.8652(7)	13.0653(12)	768	наст. раб.
Tl_4DyTe_3	8.8588(7)	13.0524(16)	767	[12]
Tl_4ErTe_3	8.8421(6)	13.0334(11)	760	наст. раб.
Tl_4TmTe_3	8.8354(7)	13.015(15)	760	наст. раб.

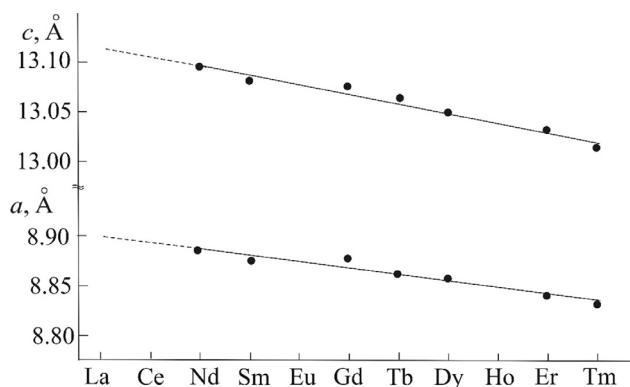


Рис. 3. Корреляция между параметрами кристаллической решетки соединений типа Tl_4LnTe_3 и порядковым номером лантаноида

жидкое состояние происходит при температурах выше 1300 К.

4. Заключение

В данной работе мы сообщаем о синтезе новых тройных соединений типа Tl_4LnTe_3 (Ln–Nd, Sm, Tb, Er, Tm) – структурных аналогов Tl_5Te_3 . Порошковые дифрактограммы всех синтезированных соединений полностью индентифицировались в тетрагональной структуре (Пр.гр. $I4/mcm$), рассчитаны параметры их кристаллических решеток. По данным ДТА установлено, что синтезированные соединения плавятся с разложением по перитектическим реакциям. Проведено сравнение полученных результатов с литературными данными. Выявлена корреляция между параметрами кристаллической решетки и порядковым номером лантаноида. Полученные новые соединения дополняют обширный класс соединений – структурных аналогов Tl_5Te_3 и представляют интерес как потенциальные термоэлектрические и магнитные материалы

Благодарность

Автор выражает благодарность член.-корр. НАН Азербайджана, проф. Магомеду Бабанлы и доц. Вагифу Гасымову за помощь при рентгеновском анализе и полезные обсуждения.

Работа выполнена в рамках научной программы международной лаборатории «Перспективные материалы для спинтроники и квантовых вычислений», созданной на базе Института катализа и неорганической химии НАНА (Азербайджан) и Международного физического центра Доноста (Испания) и при частичной финансовой поддержке Фонда развития науки при Президенте Азербайджанской Республики – грант EIF/MQM/Elm-Tehsil-1-2016-1(26)-71/01/4-M-33.

Конфликт интересов

Автор заявляет, что у него нет известных финансовых конфликтов интересов или личных отношений, которые могли бы повлиять на работу, представленную в этой статье.

Список литературы

1. Бергер Л. И., Прочухан В. Д. Тройные алмазоподобные полупроводники. М: «Металлургия»; 1968. 151 с.
2. Villars P, Prince A. Okamoto H. *Handbook of ternary alloy phase diagrams (10 volume set)*. Materials Park, OH: ASM International; 1995. 15000 p.
3. Tomashyk V. N. *Multinary Alloys Based on III-V Semiconductors*. CRC Press; 2018. 262 p. DOI: <https://doi.org/10.1201/9780429055348>
4. Babanly M. B., Chulkov E. V., Aliev Z. S. et al. Phase diagrams in materials science of topological insulators based on metal chalcogenides. *Russian Journal of Inorganic Chemistry*. 2017;62(13): 1703-1729. DOI: <https://doi.org/10.1134/S0036023617130034>
5. Imamaliyeva S. Z., Babanly D. M., Tagiev D. B., Babanly M. B. Physicochemical aspects of development of multicomponent chalcogenide phases having the Tl_5Te_3 structure. A Review. *Russian Journal of Inorganic Chemistry*. 2018;63(13): 1703-1724 DOI: <https://doi.org/10.1134/s0036023618130041>
6. Asadov M. M., Babanly M. B., Kuliev A. A. Phase equilibria in the system Tl–Te. *Izvestiya Akademii Nauk SSSR, Neorganicheskie Materialy*. 1977;13(8): 1407–1410.
7. Okamoto H. Te–Tl (Tellurium-Thallium). *Journal of Phase Equilibria*. 2001;21(5): 501. DOI: <https://doi.org/10.1361/105497100770339833>
8. Schewe I., Böttcher P., Schnering H. G. The crystal structure of Tl_5Te_3 and its relationship to the Cr_5B_3 . *Zeitschrift für Kristallographie*. 1989;188(3-4): 287-298. DOI: <https://doi.org/10.1524/zkri.1989.188.3-4.287>
9. Böttcher P., Doert Th., Druska Ch., Brandmüller S. Investigation on compounds with Cr_5B_3 and In_5Bi_3 structure types. *Journal of Alloys and Compounds*. 1997;246(1-2): 209-215. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0925-8388\(96\)02455-3](https://doi.org/10.1016/S0925-8388(96)02455-3)
10. Имамалиева С. З., Садыгов Ф. М., Бабанлы М. Б. Новые теллуриды таллия-неодима. *Неорганические Материалы*. 2008;44(9): 1054-1057. Режим доступа: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=11035809>
11. Бабанлы М. Б., Имамалиева С. З., Бабанлы Д. М., Садыгов Ф. М. Соединения Tl_9LnTe_6 (Ln–Ce, Sm, Gd) – новые структурные аналоги Tl_5Te_3 . *Азербайджанский Химический Журнал*. 2009(1): 122-125.
12. Imamaliyeva S. Z., Tl_4GdTe_3 and Tl_4DyTe_3 – novel structural Tl_5Te_3 analogues. *Physics and Chemistry of Solid State*. 2020;21(3): 492-495. DOI: <https://doi.org/10.15330/pcss.21.3.492-495>

13. Wacker K. Die kristalstrukturen von Tl_9SbSe_6 und Tl_9SbTe_6 . *Z. Kristallogr. Supple.* 1991;3: 281.
14. Doert T., Böttcher P. Crystal structure of bismuthnonathalliumhexatelluride $BiTl_9Te_6$. *Zeitschrift für Kristallographie - Crystalline Materials.* 1994;209(1): 95. DOI: <https://doi.org/10.1524/zkri.1994.209.1.95>
15. Bradtmöller S., Böttcher P. Darstellung und kristallostruktur von $SnTl_4Te_3$ und $PbTl_4Te_3$. *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie.* 1993;619(7): 1155-1160. DOI: <https://doi.org/10.1002/zaac.19936190702>
16. Ворошилов Ю. В., Гурзан М. И., Киш З. З., Лада Л. В. Фазовые равновесия в системе Tl-Pb-Te и кристаллическая структура соединений типа $Tl_4B^IVX_3$ и $Tl_9B^VX_6$. Неорганические Материалы. 1988;24: 1479-1484.
17. Bradtmöller S., Böttcher P. Crystal structure of copper tetrathallium tritelluride, $CuTl_4Te_3$. *Zeitschrift für Kristallographie - Crystalline Materials.* 1994;209(1): 97. DOI: <https://doi.org/10.1524/zkri.1994.209.1.97>
18. Bradtmöller S., Böttcher P. Crystal structure of molybdenum tetrathallium tritelluride, $MoTl_4Te_3$. *Zeitschrift für Kristallographie - Crystalline Materials.* 1994;209(1): 75. DOI: <https://doi.org/10.1524/zkri.1994.209.1.75>
19. Бабанлы М. Б., Имамалиева С. З., Садыгов Ф. М. Новые теллуриды таллия с индием и золотом. Хим. Проблемы. 2009; 171-174.
20. Guo Q., Chan M., Kuropatwa B. A., Kleinke H. Enhanced thermoelectric properties of variants of Tl_9SbTe_6 and Tl_9BiTe_6 . *Chemistry of Materials.* 2013;25(20): 4097-4104. DOI: <https://doi.org/10.1021/cm402593f>
21. Guo Q., Assoud A., 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): 1400348-8. DOI: <https://doi.org/10.1002/aenm.201400348>
22. Bangarigadu-Sanasy S., Sankar C. R., Schlender P., Kleinke H. Thermoelectric properties of $Tl_{10-x}Ln_xTe_6$, with $Ln = Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Tb, Dy, Ho$ and Er , and $0.25 < x < 1.32$. *Journal of Alloys and Compounds.* 2013;549: 126-134. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2012.09.023>
23. Shi Y., Sturm C., Kleinke H. Chalcogenides as thermoelectric materials. *Journal of Solid State Chemistry.* 2019; 270: 273-279. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2018.10.049>
24. Piasecki M., Brik M. G., Barchiy I. E., Ozga K., Kityk I. V., El-Naggar A. M., Albassam A. A., Malakhovskaya T. A., Lakshminarayana G. Band structure, electronic and optical features of Tl_4SnX_3 ($X = S, Te$) ternary compounds for optoelectronic applications. *Journal of Alloys and Compounds.* 2017;710: 600-607. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.03.280>
25. Reshak A. H., Alahmed Z. A., Barchiy I. E., Sabov M. Yu., Plucinski K. J., Kityk I. V., Fedorchuk A. O. The influence of replacing Se by Te on electronic structure and optical properties of Tl_4PbX_3 ($X = Se$ or Te): experimental and theoretical investigations. *RSC Advances.* 2015;5(124): 102173-102181. DOI: <https://doi.org/10.1039/C5RA20956K>
26. Malakhovskaya-Rosokha T. A., Filep M. J., Sabov M. Y., 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. DOI: <https://doi.org/10.1007/s10854-013-1110-9>
27. Isaeva A., Schoenemann R., Doert T. Syntheses, crystal structure and magnetic properties of Tl_9RETe_6 ($RE = Ce, Sm, Gd$). *Crystals.* 2020;10(4): 277-11. DOI: <https://doi.org/10.3390/cryst10040277>
28. Bangarigadu-Sanasy S., Sankar C. R., Dube P. A., Greedan J. E., Kleinke H. Magnetic properties of Tl_9LnTe_6 , $Ln = Ce, Pr, Tb$ and Sm . *Journal of Alloys and Compounds.* 2014;589: 389-392. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2013.11.229>
29. Arpino K. E., Wasser B. D., and McQueen T. M. Superconducting dome and crossover to an insulating state in $[Tl_4]Tl_{1-x}Sn_xTe_3$. *APL Materials.* 2015;3(4): 041507. DOI: <https://doi.org/10.1063/1.4913392>
30. Arpino K. E., Wallace D. C., Nie Y. F., Birol T., King P. D. C., Chatterjee S., Uchida M., Koohpayeh S. M., Wen J.-J., Page K., Fennie C. J., Shen K. M., McQueen T. M. Evidence for topologically protected surface states and a superconducting phase in $[Tl_4](Tl_{1-x}Sn_x)Te_3$ using photoemission, specific heat, and magnetization measurements, and density functional theory. *Physical Review Letters.* 2014;112(1): 017002-5. DOI: <https://doi.org/10.1103/physrevlett.112.017002>
31. Niu C., Dai Y., Huang B. et al. Natural three-dimensional topological insulators in Tl_4PbTe_3 and Tl_4SnTe_3 . *Frühjahrstagung der Deutschen Physikalischen Gesellschaft.* Dresden, Germany, 30 Mar 2014 - 4 Apr 2014.
32. Имамалиева С. З. Фазовые диаграммы в разработке теллуридов таллия-РЗЭ со структурой Tl_5Te_3 и многокомпонентных фаз на их основе. Конденсированные среды и межфазные границы. 2018;20(3): 332-347. DOI: <https://doi.org/10.17308/kcmf.2018.20/570>
33. Jia Y.Q. Crystal radii and effective ionic radii of the rare earth ions. *Journal of Solid State Chemistry.* 1991;95(1): 184-187. DOI: [https://doi.org/10.1016/0022-4596\(91\)90388-X](https://doi.org/10.1016/0022-4596(91)90388-X)

Информация об авторе

Самира Закир Имамалиева, PhD по химии, доцент, Институт катализа и неорганической химии, НАН Азербайджана, Баку, Азербайджан; e-mail: samira9597a@gmail.com. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0001-8193-2122>.

Автор прочитал и одобрил окончательный вариант рукописи.