

## Оригинальные статьи

Научная статья

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2021.23/3296>

УДК 546.66'24

### Фазовые равновесия в системе $Tl_2Te-TlBiTe_2-TlTbTe_2$

С. З. Имамалиева<sup>1✉</sup>, Г. И. Алекберзаде<sup>2</sup>, Д. М. Бабанлы<sup>1,3</sup>, М. В. Буланова<sup>4</sup>,  
В. А. Гасымов<sup>1</sup>, М. Б. Бабанлы<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Институт катализа и неорганической химии, НАН Азербайджана,  
пр. Г. Джавида, 113, Баку AZ-1143, Азербайджан

<sup>2</sup>Национальное аэрокосмическое агентство Азербайджана,  
пр. Азадлыг, 159, Баку AZ-1106, Азербайджан

<sup>3</sup>Азербайджанский государственный университет нефти и промышленности, Французский Азербайджанский  
Университет,  
пр. Азадлыг, 6/21, Баку AZ-1101, Азербайджан

<sup>4</sup>Институт проблем материаловедения им. Францевича, НАН Украины,  
ул. Кржижановского, 3, Киев 03142, Украина

#### Аннотация

Методами дифференциального термического и рентгенофазового анализов изучены фазовые равновесия по концентрационной плоскости  $Tl_2Te-TlTbTe_2-TlBiTe_2$  четверной системы  $Tl-Bi-Tb-Te$ . Построена диаграмма твердофазных равновесий при комнатной температуре. Установлено, что разрез  $Tl_9BiTe_6-Tl_9TbTe_6$  делит систему  $Tl_2Te-TlBiTe_2-TlTbTe_2$  на две независимые подсистемы. Установлено, что подсистема  $Tl_2Te-Tl_9BiTe_6-Tl_9TbTe_6$  характеризуется образованием широкого поля твердых растворов со структурой  $Tl_3Te_3$  ( $\delta$ -фаза), занимающего более 90 % площади концентрационного треугольника. Результаты рентгенофазового анализа сплавов подсистемы  $Tl_9BiTe_6-Tl_9TbTe_6-TlTbTe_2-TlBiTe_2$  показали образование широких областей твердых растворов на основе  $TlTbTe_2$  и  $TlBiTe_2$  вдоль разреза  $TlTbTe_2-TlBiTe_2$  ( $\beta_1$ - и  $\beta_2$ -фазы) и позволили определить расположение гетерогенных фазовых областей в данной подсистеме. Из порошковых дифрактограмм вычислены параметры кристаллических решеток взаимонасыщенных составов  $\beta_1$ -,  $\beta_2$ - и  $\delta$ -фаз.

В работе также представлены некоторые политермические разрезы, изотермические сечения при 740 и 780 К фазовой диаграммы, а также проекции поверхностей ликвидуса и солидуса подсистемы  $Tl_2Te-Tl_9BiTe_6-Tl_9TbTe_6$ . Показано, что ликвидус состоит из трех поверхностей, отвечающих первичной кристаллизации  $\alpha$ - ( $Tl_2Te$ ),  $\delta$ - и  $\beta_1$ -фаз. Изученные изотермические сечения фазовой диаграммы подсистемы  $Tl_2Te-Tl_9BiTe_6-Tl_9TbTe_6$  наглядно демонстрируют, что направления коннод в двухфазных областях не совпадают с  $T$ - $x$  плоскостями исследуемых политермических сечений, что характерно для неквазибинарных разрезов. Полученные новые фазы представляют интерес как потенциальные термоэлектрические и магнитные материалы.

**Ключевые слова:** система  $Tl_2Te-TlTbTe_2-TlBiTe_2$ , фазовые равновесия, твердые растворы, рентгенофазовый анализ, кристаллическая решетка, топологические изоляторы

**Благодарности:** 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 частичной финансовой поддержке Фонда Развития Науки при Президенте Азербайджанской Республики – Грант EIF/MQM/Elm-Tehsil-1-2016-1(26)-71/01/4-M-33.

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

© Имамалиева С. З., Алекберзаде Г. И., Бабанлы Д. М., Буланова М. В., Гасымов В. А., Бабанлы М. Б., 2021



**Для цитирования:** Имамалиева С. З., Алекберзаде Г. И., Бабанлы Д. М., Буланова М. В., Гасымов В. А., Бабанлы М. Б. Фазовые равновесия в системе  $Tl_2Te-TlBiTe_2-TlTbTe_2$ . *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2021;23(1): 32–40. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2021.23/3296>

**For citation:** Imamaliyeva S. Z., Alakbarzade G. I., Babanly D. M., Bulanova M. V., Gasymov V. A., Babanly M. B. Phase relations in the  $Tl_2Te-TlBiTe_2-TlTbTe_2$  system. *Kondensirovannyye sredy i mezhfaznyye granitsy = Condensed Matter and Interphases*. 2021;23 (1): 32–40. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2021.23/3296>

## 1. Введение

Бинарные и сложные халькогениды тяжелых р-элементов представляют интерес как материалы, обладающие рядом интересных функциональных свойств, как например, электронные, оптические, термоэлектрические, а также свойствами топологического изолятора и т. д. [1–9].

Несмотря на токсичность таллия, сложные халькогениды таллия рассматриваются как перспективные топологические изоляторы [10–15], полуметаллы Вейля [16, 17], фотодетекторы [18, 19], детекторы рентгеновского и гамма-излучений [20, 21], а также термоэлектрические материалы с аномально низкой теплопроводностью [22–25].

Введение в кристаллическую решетку халькогенидов атомов *d*- и *f*-элементов может улучшить их свойства и придать им дополнительную функциональность, например, магнитные свойства [26–29].

Для оптимизации функциональных свойств вышеуказанных материалов необходимо построение диаграмм состояния соответствующих систем, особенно составленных из структурных аналогов, поскольку в них ожидается образование широких полей твердых растворов [7, 30–32].

Данная работа является продолжением наших исследований по фазовым равновесиям в системах на основе теллуридов таллия-РЗЭ, в которых выявлены широкие поля твердых растворов со структурой  $Tl_5Te_3$  и которые представляют практический интерес как термоэлектрические материалы с аномально низкой теплопроводностью [32–36].

Целью данной работы явилось исследование твердофазных равновесий в системе  $Tl_2Te-TlTbTe_2-TlBiTe_2$ .

Исходные соединения и фазовые равновесия в граничных системах изучены довольно подробно [33, 37–43].

$Tl_2Te$  плавится конгруэнтно при 698 [37] и кристаллизуется в моноклинной структуре (Пр.Гр.  $C_2/C$ ;  $a = 15.662$ ;  $b = 8.987$ ;  $c = 31.196\text{Å}$ ,  $\beta = 100.76^\circ$ ,  $z = 44$ ) [38].

$TlBiTe_2$  также плавится конгруэнтно при 820 К [39] и имеет гексагональную кристаллическую решетку (Пр.гр.  $R-\bar{3}m$ ) с параметрами  $a = 4.526$ ;  $c = 23.12\text{Å}$ ;  $z = 3$  [40].

Соединение  $TlTbTe_2$  является изоструктурным аналогом  $TlSbTe_2$  и имеет следующие параметры решетки:  $a = 4.416$ ;  $c = 24.27\text{Å}$ ;  $z = 3$  [41].

Система  $Tl_2Te-TlBiTe_2$ , изученная авторами [38], характеризуется образованием конгруэнтно плавящего при 830 К соединения  $Tl_9BiTe_6$ . Это соединение кристаллизуется в тетрагональной решетке и имеет следующие параметры решетки  $a = 8.855$ ,  $c = 13.048\text{Å}$ ,  $z = 2$  [42]. Согласно данным работы [39], в системе  $Tl_2Te-Tl_9BiTe_6$  обнаружены непрерывные твердые растворы с морфотропный переходом вблизи  $Tl_2Te$ . Учитывая, что  $Tl_2Te$  и  $Tl_9BiTe_6$  кристаллизуются в различных кристаллических структурах, это утверждение кажется маловероятным. Поэтому в работе [43] повторно изучены фазовые равновесия в системе  $Tl_2Te-Tl_9BiTe_6$  и показано, что данная система квазибинарна и характеризуется образованием ограниченных твердых растворов на основе исходных соединений.

Система  $Tl_2Te-TlTbTe_2$  изучена в области составов  $\geq 80$  мол. %  $Tl_2Te$  [35]. Показано, что она характеризуется образованием соединения  $Tl_9TbTe_6$ , плавящегося с разложением по перитектической реакции при 780 К и имеющего следующие параметры тетрагональной решетки  $a = 8.871$ ;  $c = 12.973\text{Å}$ ,  $z = 2$ . Подсистема  $Tl_2Te-Tl_9TbTe_6$  характеризуется образованием твердых растворов со структурой  $Tl_5Te_3$  на основе  $Tl_9TbTe_6$ .

В системе  $Tl_9TbTe_6-Tl_9BiTe_6$  обнаружены непрерывные твердые растворы на основе исходных соединений [33].

Несмотря на изоструктурный характер исходных соединений, система  $TlBiTe_2-TlTbTe_2$  характеризуется ограниченной взаимной растворимостью компонентов. Растворимость на основе  $TlBiTe_2$  достигает ~45 мол. %, а на основе  $TlTbTe_2$  – 22 мол. % [44].

## 2. Экспериментальная часть

### 2.1. Материалы и синтез

Исходные бинарные и тройные соединения были синтезированы путем прямого взаимодействия элементарных компонентов (таллий, № по каталогу 7440-28-0; теллур, 13494-80-9; висмут

7440-69-9; тербий, 7440-27-9) высокой чистоты, приобретенных у немецкой фирмы Alfa Aesar.

Конгруэнтно плавящиеся соединения  $Tl_2Te$ ,  $Tl_9BiTe_6$  и  $Tl_9TbTe_6$ , каждый по 10 грамм, готовили путем сплавления элементарных компонентов в вакуумированных ( $\sim 10^{-2}$  Па) кварцевых ампулах в однозонной электрической печи при 850 К. Для достижения равновесного состояния после синтеза промежуточный слиток  $TlSbTe_2$  подвергали термообработке 700 К в течение 500 ч.

Синтез инконгруэнтно плавящихся соединений  $Tl_9TbTe_6$  и  $TlTbTe_2$  осуществляли керамическим методом при 1000 К в течение 100 часов. Для предотвращения взаимодействия тербия с кварцем были использованы графитированные ампулы. После сплавления промежуточные слитки медленно охлаждали до комнатной температуры, измельчали в агатовой ступке, запрессовывали в таблетки и отжигали при 900 К в течение 500 часов.

Чистота синтезированных соединений контролировалась методами дифференциального термического анализа (ДТА) и порошковой рентгенографии (РФА).

Образцы системы  $Tl_2Te-TlTbTe_2-TlBiTe_2$ , по 1 г каждый, были приготовлены путем сплавления предварительно синтезированных и идентифицированных бинарных и тройных соединений в вакуумированных кварцевых ампулах в однозонной электрической печи при температуре на 30–50° выше температуры плавления соединений с последующим охлаждением в отключенной печи.

## 2.2. Методы исследования

Для контроля чистоты синтезированных соединений и промежуточных образцов был применен метод порошкового РФА (дифрактометр Bruker D8, излучение  $CuK_{\alpha}$ ). Анализ проводился при комнатной температуре в интервале углов  $10^{\circ} \leq 2\theta \leq 70^{\circ}$ . Параметры кристаллических решеток сплавов были определены по данным порошковых рентгенограмм с использованием программного обеспечения Torax V3.0.

ДТА проводили на дифференциальном сканирующем калориметре NETZSCH 404 F1 Regasus в интервале температур от комнатной до  $\sim 1400$  К в зависимости от состава сплавов при скорости нагрева  $10$  К·мин $^{-1}$ . Температуры тепловых эффектов, в основном, определяли из кривых нагревания.

## 3. Результаты и обсуждение

### 3.1. Диаграмма твердофазных равновесий системы $Tl_2Te-TlTbTe_2-TlBiTe_2$

На рис. 1 представлена диаграмма твердофазных равновесий системы  $Tl_2Te-TlTbTe_2-TlBiTe_2$ .

Как видно, стабильное сечение  $Tl_9BiTe_6-Tl_9TbTe_6$ , характеризующееся образованием непрерывного ряда твердых растворов [36], делит систему  $Tl_2Te-TlBiTe_2-TlTbTe_2$  на две независимые подсистемы.

Подсистема  $Tl_2Te-Tl_9TbTe_6-Tl_9BiTe_6$  характеризуется образованием широких полей твердых

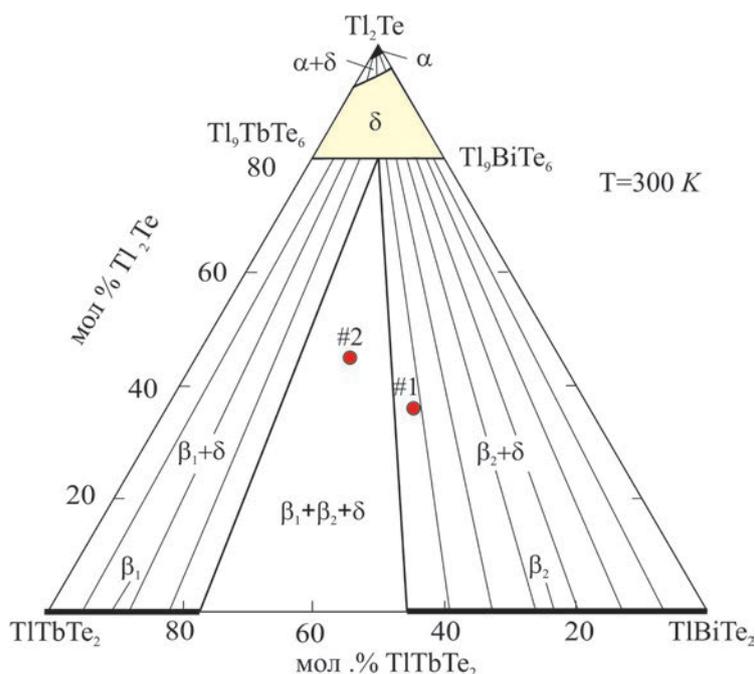


Рис. 1. Диаграмма твердофазных равновесий в системе  $Tl_2Te-TlTbTe_2-TlBiTe_2$

растворов со структурой  $Tl_5Te_3$  ( $\delta$ -фаза), занимающих более 90 % площади концентрационного треугольника. На основе  $Tl_2Te$  обнаружена узкая область  $\alpha$ -фазы на основе этого соединения. Области  $\alpha$ - и  $\delta$ -фаз разделены двухфазной областью  $\alpha+\gamma$ . Следует отметить, что подобная схема фазовых равновесий была обнаружена при изучении системы  $Tl_2Te-Tl_9BiTe_6-Tl_9ErTe_6$  [43].

При изучении подсистемы  $Tl_9BiTe_6-Tl_9TbTe_6-TlTbTe_2-TlBiTe_2$  был исследован ряд

сплавов из этой области. Мы также использовали результаты наших предыдущих работ [36, 44].

Взаимодействие  $\delta$ -фазы с твердыми растворами на основе  $TlTbTe_2$  ( $\beta_1$ ) и  $TlBiTe_2$  ( $\beta_2$ ) приводит к образованию широких двухфазных ( $\beta_1+\delta$  и  $\beta_2+\delta$ ) полей, разделенных трехфазной областью  $\beta_1+\beta_2+\delta$ . Расположение и протяженность фазовых областей подтверждены данными РФА. В качестве примера на рис. 2 приведены дифрактограм-

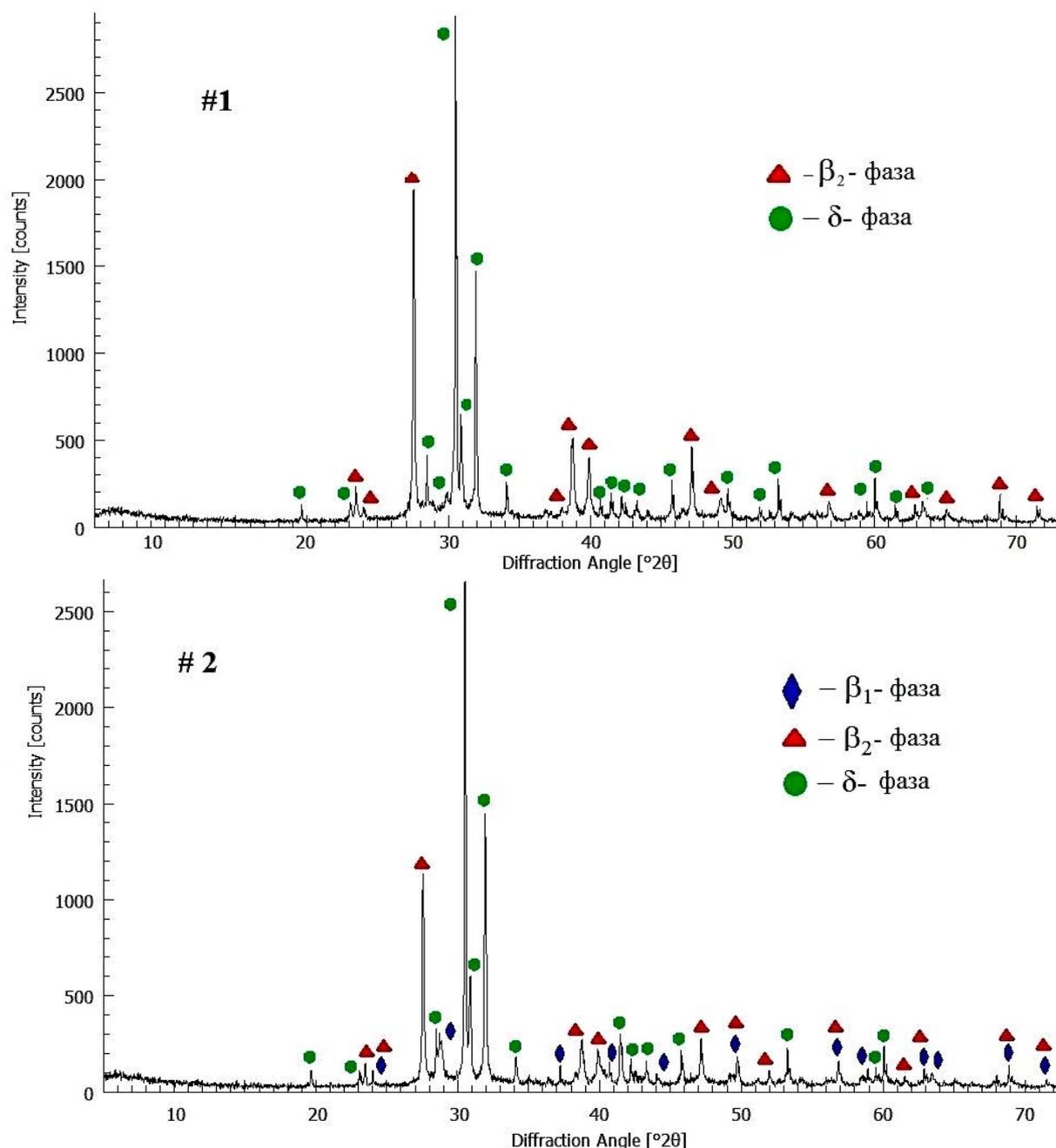


Рис. 2. Порошковые рентгенограммы образцов № 1 и № 2 из двух- и трехфазной областей подсистемы  $Tl_9BiTe_6-Tl_9TbTe_6-TlTbTe_2-TlBiTe_2$

мы сплавов из двухфазной  $\beta_1+\delta$  (№ 1) и трехфазной  $\beta_1+\beta_2+\delta$  (№ 2) областей.

Индексированием порошковых рентгенограмм образцов № 1 и № 2 были получены следующие параметры кристаллической решетки:

Образец № 1:  $a = 4.4883$ ,  $c = 23.580$  ( $\beta_1$ -фаза);  $a = 8.8626$ ,  $c = 13.008 \text{ \AA}$  ( $\delta$ -фаза)

Образец № 2:  $a = 4.4793$ ,  $c = 23.481$  ( $\beta_1$ -фаза);  $a = 4.4472$ ,  $c = 24.007$  ( $\beta_2$ -фаза);  $a = 8.8630$ ,  $c = 13.008 \text{ \AA}$  ( $\delta$ -фаза).

Сравнение этих данных с результатами [36, 44] показывает, что образец № 1 состоит из двухфазной смеси  $\beta_1$ -фазы состава 40 мол. %  $\text{TlTbTe}_2$  вдоль сечения  $\text{TlBiTe}_2$ - $\text{TlTbTe}_2$  и  $\delta$ -фазы с составом 50 мол. %  $\text{Tl}_9\text{TbTe}_6$  по разрезу  $\text{Tl}_9\text{BiTe}_6$ - $\text{Tl}_9\text{TbTe}_6$ . Образец № 2 состоит из трехфазной смеси  $\beta_1+\beta_2+\delta$  со следующими составами фаз:  $\beta_1$  и  $\beta_2$ -фазы 45 и 77 моль. %  $\text{TlTbTe}_2$  по разрезу, а  $\delta$ - 50 моль. %  $\text{Tl}_9\text{TbTe}_6$ . Эти данные совпадают с данными рис. 1.

### 3.2. Поверхность ликвидуса $\text{Tl}_2\text{Te}-\text{Tl}_9\text{BiTe}_6-\text{Tl}_9\text{TbTe}_6$

Поверхность ликвидуса системы  $\text{Tl}_2\text{Te}-\text{Tl}_9\text{BiTe}_6-\text{Tl}_9\text{TbTe}_6$  состоит из трех полей первичной кристаллизации  $\alpha$ -,  $\delta$ - фаз и  $\beta_2$ -фазы на основе соединения  $\text{TlTbTe}_2$  (рис. 3). Эти поля разделены кривыми  $p_1p_1'$  и  $p_2p_2'$ , которые соответствуют моновариантным перитектическим

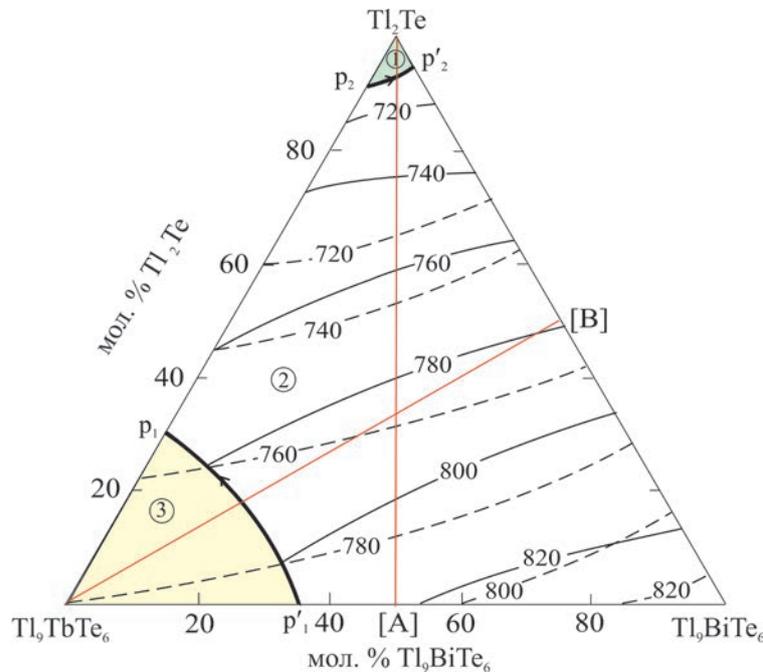
процессам  $L+\beta_2\leftrightarrow\delta$  и  $L+\delta\leftrightarrow\alpha$ . Поверхность солидуса состоит из двух областей завершения кристаллизации  $\alpha$ - и  $\delta$ -фаз.

### 3.3. Некоторые политермические и изотермические разрезы фазовой диаграммы системы $\text{Tl}_2\text{Te}-\text{Tl}_9\text{BiTe}_6-\text{Tl}_9\text{TbTe}_6$

Для подтверждения правильного построения поверхности ликвидуса подсистемы  $\text{Tl}_2\text{Te}-\text{Tl}_9\text{BiTe}_6-\text{Tl}_9\text{TbTe}_6$  и уточнения границ областей первичной кристаллизации  $\delta$ -фазы и  $\text{TlTbTe}_2$ , были построены политермические разрезы  $\text{Tl}_2\text{Te}-[\text{A}]$  и  $\text{Tl}_9\text{TbTe}_6-[\text{B}]$  (A и B – сплавы составов 1: 1 граничных систем  $\text{Tl}_9\text{BiTe}_6-\text{Tl}_9\text{TbTe}_6$  и  $\text{Tl}_2\text{Te}-\text{Tl}_9\text{BiTe}_6$ ) фазовой диаграммы системы.

Кривая ликвидуса разреза  $\text{Tl}_2\text{Te}-[\text{A}]$  состоит из двух кривых, соответствующих первичной кристаллизации  $\alpha$ - и  $\delta$ -фаз. Точка их пересечения соответствует началу моновариантной перитектической реакции  $L+\delta\leftrightarrow\alpha$ .

По разрезу  $\text{Tl}_9\text{TbTe}_6-[\text{B}]$  в области составов до ~65 мол. %  $\text{Tl}_9\text{TbTe}_6$  из расплава первично кристаллизуется  $\delta$ -фаза, в то время как в сплавах с более высоким содержанием  $\text{Tl}_9\text{TbTe}_6$  сначала кристаллизуется  $\beta_1$ -фаза на основе  $\text{TlTbTe}_2$ , затем протекает моновариантное перитектическое равновесие  $L+\beta_2\leftrightarrow\delta$ . В этой реакции  $\beta_1$ -фаза полностью расходует и избыток расплава кристаллизуется в  $\delta$ -фазу.



**Рис. 3.** Проекция поверхностей ликвидуса (сплошные линии) и солидуса (пунктирные линии) подсистемы  $\text{Tl}_2\text{Te}-\text{Tl}_9\text{BiTe}_6-\text{Tl}_9\text{TbTe}_6$ . Поля первичной кристаллизации фаз: 1 –  $\alpha$ ; 2 –  $\delta$ ; 3 –  $\beta_1$ . Красные линии – изученные политермические разрезы  $\text{Tl}_2\text{Te}-[\text{A}]$  и  $\text{Tl}_9\text{TbTe}_6-[\text{B}]$  фазовой диаграммы подсистемы

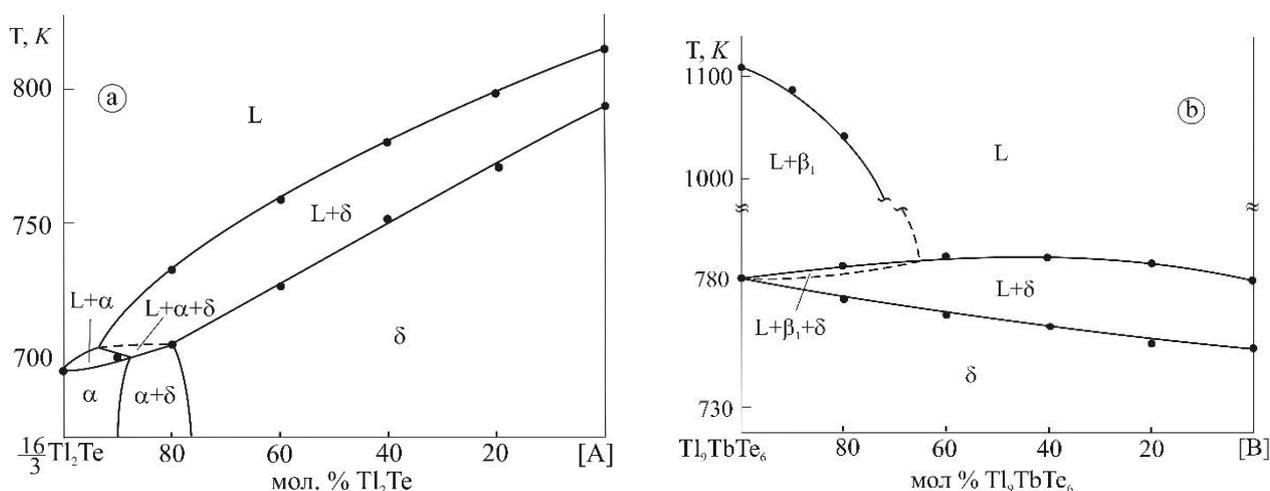
Наличие моновариантных перитектических реакций  $L+\beta_2\leftrightarrow\delta$  и  $L+\delta\leftrightarrow\alpha$  (рис. 3, кривые  $p_2p_2'$  и  $p_2p_2$ ) в системе  $Tl_2Te-Tl_9BiTe_6-Tl_9TbTe_6$  должно приводить к образованию трехфазных областей  $L+\alpha+\delta$  и  $L+\beta_1+\delta$  на политермических разрезах  $Tl_2Te-[A]$  и  $Tl_9TbTe_6-[B]$ , соответственно (рис. 4). Очень узкие диапазоны температур этих реакций не позволяют зафиксировать эти области методом ДТА. Учитывая известные принципы построения политермических срезов [45], области  $L+\beta_1+\delta$  и  $L+\alpha+\delta$  разделены пунктирными линиями.

Изотермические сечения объемной фазовой диаграммы важны для выбора состава рас-

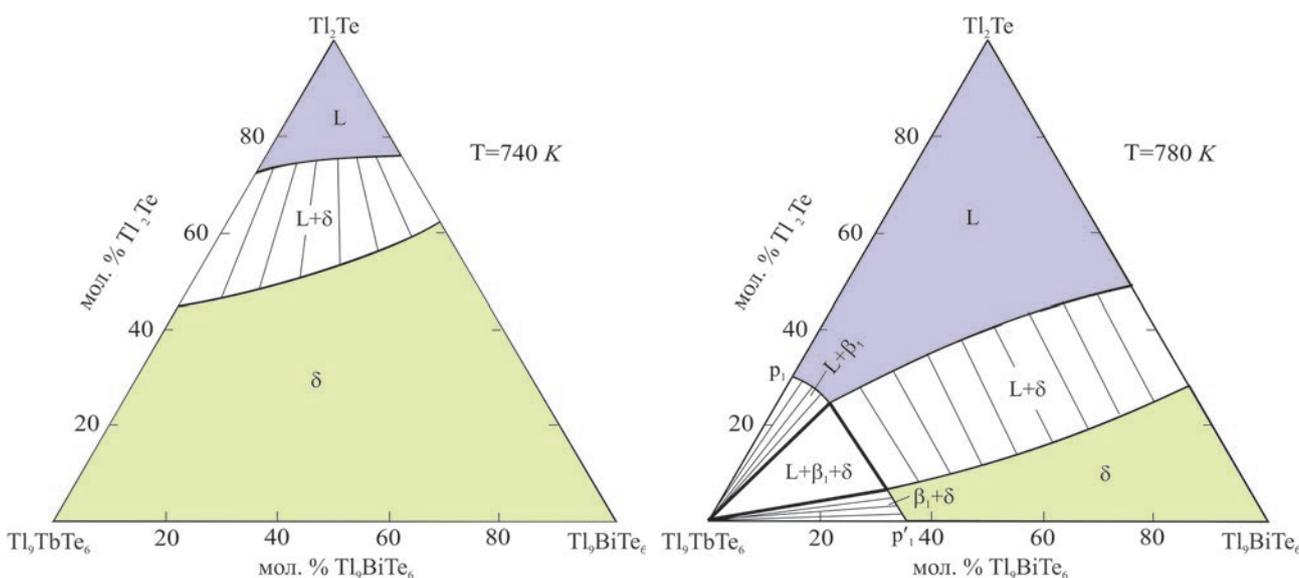
творов-расплавов при выращивании монокристаллов путем направленной кристаллизации.

Как видно из изотермических сечений при 740 и 780 К, первое состоит из сопряженных кривых ликвидуса и солидуса, разграничивающих однофазные области  $L$  и  $\delta$ . Эти кривые связаны коннодами и разграничивают двухфазную область  $L+\delta$ . Изотермическое сечение при 780 К в дополнение к этим фазовым областям также отражает гетерогенные области  $L+\beta_1, \beta_1+\delta$  и  $L+\beta_1+\delta$ , которые разграничены с учетом данных о граничных системах  $Tl_2Te-Tl_9TbTe_6$  и  $Tl_2Te-Tl_9TbTe_6$  [35, 43].

Сравнение изотермического (рис. 5) и политермических (рис. 4) сечений фазовой диаграм-



**Рис. 4.** Политермические сечения  $Tl_2Te-[A]$  и  $Tl_9TbTe_6-[B]$  фазовой диаграммы подсистемы  $Tl_2Te-Tl_9BiTe_6-Tl_9TbTe_6$  четверной системы  $Tl-Sb-Tb-Te$ . А и В – эквимоллярные составы на граничных системах  $Tl_9BiTe_6-Tl_9TbTe_6$  и  $Tl_2Te-Tl_9BiTe_6$  как показано на рис. 3



**Рис. 5.** Изотермические сечения при 740 and 780 К фазовой диаграммы подсистемы  $Tl_2Te-Tl_9BiTe_6-Tl_9TbTe_6$

мы системы  $Tl_2Te-Tl_9BiTe_6-Tl_9TbTe_6$  наглядно демонстрирует, что направления коннод не совпадают с Т-х плоскостями исследуемого внутреннего сечения, что характерно для неквазибинарных политермических сечений.

#### 4. Заключение

Методами ДТА и РФА установлен характер твердофазных равновесий в  $Tl_2Te-TlTbTe_2-TlBiTe_2$ . Построена диаграмма твердофазных равновесий при комнатной температуре, ряд поли- и изотермических сечений, а также проекция поверхности ликвидуса и солидуса системы в области составов  $Tl_2Te-Tl_9BiTe_6-Tl_9TbTe_6$ . Разрез  $Tl_9BiTe_6-Tl_9TbTe_6$ , характеризующийся образованием непрерывных твердых растворов ( $\delta$ -фаза) делит систему  $Tl_2Te-Tl_9BiTe_6-Tl_9TbTe_6$  на две независимые подсистемы. Подсистема  $Tl_9BiTe_6-TlBiTe_2-TlTbTe_2-Tl_9TbTe_6$  характеризуется образованием широких областей твердых растворов на основе  $TlTbTe_2$  ( $\beta_1$ -фаза) и  $TlBiTe_2$  ( $\beta_2$ -фаза). Область гомогенности  $\delta$ -фазы охватывает большую (> 90 %) часть площади подсистемы  $Tl_2Te-Tl_9BiTe_6-Tl_9TbTe_6$ . Полученные твердые растворы  $\beta_1$ ,  $\beta_2$  и  $\delta$  представляют большой интерес как потенциальные магнитные топологические изоляторы и термоэлектрические материалы.

#### Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет известных финансовых конфликтов интересов или личных отношений, которые могли бы повлиять на работу, представленную в этой статье.

#### Список литературы

1. Ahluwalia G. K. (ed.). *Applications of Chalcogenides: S, Se, and Te*. Switzerland: Springer; 2017. 461 p. <https://doi.org/10.1007/978-3-319-41190-3>
2. Alonso-Vante N. Outlook. In: *Chalcogenide materials for energy conversion: Pathways to oxygen and hydrogen reactions*. *Nanostructure Science and Technology*. Springer, Cham; 2018. 226 p. [https://doi.org/10.1007/978-3-319-89612-0\\_7](https://doi.org/10.1007/978-3-319-89612-0_7)
3. Scheer R., Schock H-W. *Chalcogenide photovoltaics: physics, technologies, and thin film devices*. Wiley-VCH; 2011. 368 p. <https://doi.org/10.1002/9783527633708>
4. Palchoudhury S., Ramasamy K., Gupta A. Multinary copper-based chalcogenide nanocrystal systems from the perspective of device applications. *Nanoscale Advances*. 2020;2(8): 3069–3082. <https://doi.org/10.1039/D0NA00399A>
5. Lin S., Li W., Bu Z., Shan B., Pei Y. Thermoelectric p-type  $Ag_9GaTe_6$  with an intrinsically low lattice thermal conductivity. *ACS Applied Energy Materials*. 2020;3(2): 1892–1898. <https://doi.org/10.1021/acsaem.9b02330>
6. Banik A., Roychowdhury S., Biswas K. The journey of tin chalcogenides towards high-performance thermoelectrics and topological materials. *Chemical Communications*. 2018;54(50): 6573–6590. <https://doi.org/10.1039/C8CC02230E>
7. Otrokov M. M., Klimovskikh I. I., Bentmann H., Zeugner A., Aliev Z. S., Gass S., Wolter A. U. B., Koroleva A. V., Estyunin D., Shikin A. M., Blanco-Rey M., Hoffmann M., Vyazovskaya A. Yu., Ereemeev S. V., Koroteev Y. M., Amiraslanov I. R., Babanly M. B., Mamedov N. T., Abdullayev N. A., Zverev V. N., Büchner B., Schwier E. F., Kumar S., Kimura A., Petaccia L., Di Santo G., Vidal R. C., Schatz S., Kisner K., Min C.-H., Moser S. K., Peixoto T. R. F., Reinert F., Ernst A., Echenique P. M., Isaeva A., Chulkov E. V. Prediction and observation of the first antiferromagnetic topological insulator. *Nature*. 2019; 576(7787): 416–422. <https://doi.org/10.1038/s41586-019-1840-9>
8. Babanly M. B., Chulkov E. V., Aliev Z. S., Shevel'kov A. V., Amiraslanov I. R. Phase diagrams in the materials science of topological insulators based on metal chalcogenides. *Russian Journal of Inorganic Chemistry*. 2017;62(13): 1703–1729. <https://doi.org/10.1134/S0036023617130034>
9. Ding J., Liu C., Xi L., Xi J., Yang J. Thermoelectric transport properties in chalcogenides  $ZnX$  ( $X=S, Se$ ): From the role of electron-phonon couplings. *Journal of Materiomics*. 2021;7(2): 310–319. <https://doi.org/10.1016/j.jmat.2020.10.007>
10. Segawa K. Synthesis and characterization of 3D topological insulators: a case  $TlBi(S_{1-x}Se_x)_2$ . *Science and Technology of Advanced Materials*. 2015;16(1): 014405–8. <https://doi.org/10.1088/1468-6996/16/1/014405>
11. Usanmaz D., Nath P., Toher C., Plata J. J., Friedrich R., Fornari M., Nardelli M. B., Curtarolo S. Spinodal superlattices of topological insulators. *Chemistry of Materials*. 2018;30(7): 2331–2340. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.7b05299>
12. Wang Z., Segawa K., Sasaki S., Taskin A. A., Ando Y. Ferromagnetism in Cr-doped topological insulator  $TlSbTe_2$ . *APL Materials*. 2015;3: 083302-7. <https://doi.org/10.1063/1.4922002>
13. Ereemeev S. V., Koroteev Y. M., Chulkov E. V. Ternary thallium-based semimetal chalcogenides  $Tl-V-VI_2$  as a new class of three-dimensional topological insulators. *JETP Letters*. 2010;91(11): 594–598. <https://doi.org/10.1134/S0021364010110111>
14. Filnov S. O., Klimovskikh I. I., Estyunin D. A., Fedorov A., Voroshnin V., Koroleva A. V., Shevchenko E. V., Rybkin A. G., Aliev Z. S., Babanly M. B.,

- Amiraslanov I. R., Mamedov N. T., Schwier E. F., Miyamoto K., Okuda T., Kumar S., Kimura A., Misheneva V. M., Shikin A. M., Chulkov E. V. Probe-dependent Dirac-point gap in the gadolinium-doped thallium-based topological insulator  $\text{TlBi}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{Se}_2$ . *Physical Review B*. 2020;102: 085149-7. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.102.085149>
15. Arpino K. E., Wasser B. D., McQueen T. M. Superconducting dome and crossover to an insulating state in  $[\text{Tl}_4]\text{Tl}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}_3$ . *APL Materials*. 2015;3(4): 041507-8. <https://doi.org/10.1063/1.4913392>
16. Ruan J., Jian S.-K., Zhang D., Yao H., Zhang H., Zhang S.-C., Xing D. Ideal Weyl semimetals in the chalcopyrites  $\text{CuTlSe}_2$ ,  $\text{AgTlTe}_2$ ,  $\text{AuTlTe}_2$ , and  $\text{ZnPbAs}_2$ . *Physical Review Letters*. 2016;116: 226801-5. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.116.226801>
17. Singh B., Sharma A., Lin H., Hasan M. Z., Prasad R., Bansil A. Topological electronic structure and Weyl semimetal in the  $\text{TlBiSe}_2$  class of semiconductors. *Physical Review B*. 2012;86: 115208-7. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.86.115208>
18. 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  $\text{Tl}_4\text{SnX}_3$  ( $X = \text{S}, \text{Te}$ ) ternary compounds for optoelectronic applications. *Journal of Alloys and Compounds*. 2017;710: 600–607. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.03.280>
19. Barchiy I., Sabov M., El-Naggar A. M., AlZayed N. S., Albassam A. A., Fedorchuk A. O., Kityk I. V.  $\text{Tl}_4\text{SnS}_3$ ,  $\text{Tl}_4\text{SnSe}_3$  and  $\text{Tl}_4\text{SnTe}_3$  crystals as novel IR induced optoelectronic materials. *Journal of Materials Science: Materials in Electronic*. 2016;27: 3901-5. <https://doi.org/10.1007/s10854-015-4240-4>
20. Shi H., Lin W., Kanatzidis M. G., Szeles C., Du M.-H. Impurity-induced deep centers in  $\text{Tl}_6\text{Si}_4$ . *Journal of Applied Physics*. 2017;121(14): 145102-5. <https://doi.org/10.1063/1.4980174>
21. Das S., Peters J. A., Lin W. W., Kostina S. S., Chen P., Kim J., Kanatzidis M. G., Wessels B. W. Charge transport and observation of persistent photoconductivity in  $\text{Tl}_6\text{Se}_4$  single crystals. *Journal of Physical Chemistry Letters*. 2017;8(7): 1538–1544. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcclett.7b00336>
22. Ding G., He J., Cheng Z., Wang X., Li S. Low lattice thermal conductivity and promising thermoelectric figure of merit of Zintl type  $\text{TlInTe}_2$ . *Journal of Materials Chemistry C*. 2018;6: 13269–13274. <https://doi.org/10.1039/C8TC03492C>
23. Shi Y., Assoud A., Ponou S., Lidin S., Kleinke H. A. New material with a composite crystal structure causing ultralow thermal conductivity and outstanding thermoelectric properties:  $\text{Tl}_2\text{Ag}_{12}\text{Te}_{7+8}$ . *Journal of American Chemical Society*. 2018;140(27): 8578–8585. <https://doi.org/10.1021/jacs.8b04639>
24. Han C., Sun Q., Li Z., Dou S. X. Thermoelectric enhancement of different kinds of metal chalcogenides. *Advanced Energy Materials*. 2016;6(15): 1600498-1-1600498-36. <https://doi.org/10.1002/aenm.201600498>
25. Heinke F., Eisenburger L., Schlegel R., Schwarzmüller S., Oeckler O. The influence of nanoscale heterostructures on the thermoelectric properties of Bi-substituted  $\text{Tl}_5\text{Te}_3$ . *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*. 2017;643: 447–454. <https://doi.org/10.1002/zaac.201600449>
26. Maier S., Lefèvre R., Lin X., Nunna R., Berthebaud D., Hébert S., Mar A., Gascoin F. The solid solution series  $\text{Tl}(\text{V}_{1-x}\text{Cr}_x)_5\text{Se}_8$ : crystal structure, magnetic and thermoelectric properties. *Journal of Materials Chemistry C*. 2015;3: 10509–10517. <https://doi.org/10.1039/C5TC01766A>
27. Guo Q., Kleinke H. Thermoelectric properties of hot-pressed ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd}, \text{Tb}$ ) and  $\text{Tl}_{10-x}\text{La}_x\text{Te}_6$  ( $0,90 < x < 1,05$ ). *Journal of Alloys and Compounds*. 2015;630: 37–42. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2015.01.025>
28. Isaeva A., Schoenemann R., Doert T. Syntheses, Crystal structure and magnetic properties of  $\text{Tl}_9\text{RETe}_6$  ( $\text{RE} = \text{Ce}, \text{Sm}, \text{Gd}$ ). *Crystals*. 2020;10(4): 277-11. <https://doi.org/10.3390/cryst10040277>
29. Bangarigadu-Sanasy S., Sankar C. R., Dube P. A., Greedan J. E., Kleinke H. Magnetic properties of  $\text{Tl}_9\text{LnTe}_6$ ,  $\text{Ln} = \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Tb}$  and  $\text{Sm}$ . *Journal of Alloys and Compounds*. 2014;589: 389–392. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2013.11.229>
30. Villars P, Prince A. Okamoto H. Handbook of ternary alloy phase diagrams (10 volume set). Materials Park, OH: ASM International; 1995. 15000 p.
31. Babanly M. B., Mashadiyeva L. F., Babanly D. M., Imamaliyeva S. Z., Taghiyev D. B., Yusibov Y. A. Some aspects of complex investigation of the phase equilibria and thermodynamic properties of the ternary chalcogenid systems by the EMF method. *Russian Journal of Inorganic Chemistry*. 2019;64(13): 1649–1671. <https://doi.org/10.1134/S0036023619130035>
32. Имамалиева С. З. Фазовые диаграммы в разработке теллуридов таллия-РЗЭ со структурой  $\text{Tl}_5\text{Te}_3$  и многокомпонентных фаз на их основе. Обзор. Конденсированные среды и межфазные границы. 2018;20(3): 332–347. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2018.20/570>
33. Imamaliyeva S. Z., Alakbarzade G. I., Mahmudova M. A., Amiraslanov I. R., Babanly M. B. Experimental study of the  $\text{Tl}_4\text{PbTe}_3$ – $\text{Tl}_9\text{TbTe}_6$ – $\text{Tl}_9\text{BiTe}_6$  section of the  $\text{Tl}$ - $\text{Pb}$ - $\text{Bi}$ - $\text{Tb}$ - $\text{Te}$  system. *Materials Research*. 2018;21(4): e20180189-6. <https://doi.org/10.1590/1980-5373-mr-2018-0189>
34. Imamaliyeva S. Z., Alakbarova G. I., Babanly K. N., Amiraslanov I. R., Babanly M. B.  $\text{Tl}_2\text{Te}$ – $\text{Tl}_9\text{SbTe}_6$ – $\text{Tl}_9\text{TbTe}_6$  system. *New Materials, Compounds and Applications*. 2018;2(3): 221–230. Режим доступа:

<http://jomardpublishing.com/UploadFiles/Files/journals/NMCA/V2N3/Imamaliyeva%20et%20al.pdf>

35. Имамалиева С. З., Гасанлы Т. М., Зломанов В. П., Бабанлы М. Б. Фазовые равновесия в системе  $Tl_2Te-Tl_5Te_3-Tl_9TbTe_6$ . *Неорганические материалы*. 2017;53(4): 354–361. <https://doi.org/10.7868/S0002337X17040066>

36. Имамалиева С. З., Гасанлы Т. М., Зломанов В. П., Бабанлы М. Б. Фазовые равновесия в системе  $Tl_5Te_3-Tl_9BiTe_6-Tl_9TbTe_6$ . *Неорганические материалы*. 2017;53(7): 701–705. <https://doi.org/10.7868/S0002337X17070053>

37. Асадов М. М., Бабанлы М. Б., Кулиев А. А. Фазовые равновесия в системе  $Tl-Te$ . *Известия АН СССР. Неорганические материалы*. 1977;13(8): 1407–1410.

38. Cerny R., Joubert J., Filinchuk Y., Feutelais Y.  $Tl_2Te$  and its relationship with  $Tl_5Te_3$ . *Acta Crystallographica Section C*. 2002;58(5): 163. <https://doi.org/10.1107/s0108270102005085>

39. Babanly M. B., Azizulla A., Kuliev A. A. System  $Tl_2Te-Bi_2Te_3-Te$ . *Russian Journal of Inorganic Chemistry*. 1985;30(9): 2356–2359.

40. Pradel A., Tedenac J. C., Brun G., Maurin M. Mise au point dans le ternaire  $Tl-Bi-Te$ . Existence de deux phases nonstoichiométriques de type  $TlBiTe_2$ . *Journal of Solid State Chemistry*. 1982;5(1): 99–111. [https://doi.org/10.1016/0022-4596\(82\)90296-1](https://doi.org/10.1016/0022-4596(82)90296-1)

41. Duczmal M. Structure, właściwości magnetyczne i pole krystaliczne w potrojnych chłogach lantanowcow i talu  $TlLnX_2$  ( $X = S, Se$  lub  $Te$ ). Monografie. Wrocław: Politechniki Wrocławskiej; 2003. 67 p. (In Polish)

42. Doert T., Böttcher P. Crystal structure of bismuth nonathallium hexatelluride  $BiTl_6Te_6$ . *Zeitschrift für Kristallographie*. 1994;209: 95. <https://doi.org/10.1524/zkri.1994.209.1.95>

43. Имамалиева С. З., Мехдиева И. Ф., Гасымов В. А., Бабанлы М. Б. Система  $Tl-Bi-Er-Te$  в области составов  $Tl_2Te-Tl_9BiTe_6-Tl_9ErTe_6$ . Журнал неорганической химии. 2019;64(7): 907–913. <https://doi.org/10.1134/S0044457X19070195>

44. Alakbarzade G. I. Solid-phase equilibria in the  $TlBiTe_2-TlTbTe_2$  system. *Chemical Problems*. 2019;4: 565–570. <https://doi.org/10.32737/2221-8688-2019-4-565-570>

45. Афиногенов Ю. П., Гончаров Е. Г., Семенова Г. В., Зломанов В. П. *Физико-химический анализ многокомпонентных систем*. М.: МФТИБ; 2006. 332 с.

### Информация об авторах

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>.

Ганира Ильгар Алекберова, аспирант, Национальное аэрокосмическое агентство Азербайджана, Баку, Азербайджан; e-mail: alakbarzadegi@gmail.com. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0001-8500-0007>.

Дунья Магомед Бабанлы, д. х. н., доцент, Азербайджанский государственный университет нефти и промышленности, Французский Азербайджанский Университет, Баку, Азербайджан; e-mail: dunya.babanly@ufaz.az. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0002-8330-7854>.

Марина Вадимовна Буланова, д. х. н., ведущий научный сотрудник, Институт проблем материаловедения им. Францевича, НАН Украины, Киев, Украина; e-mail: mvbulanova2@gmail.com. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0002-8691-0982>

Вагиф Акпер Гасымов, PhD по химии, доцент, Институт катализа и неорганической химии, НАН Азербайджана, Баку, Азербайджан; e-mail: v-gasymov@rambler.ru. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0001-6233-5840>.

Магомед Баба Бабанлы, д. х. н., профессор, член-корр., зам. директора по научной работе, Институт катализа и неорганической химии, НАН Азербайджана, Баку, Азербайджан; e-mail: babanlymb@gmail.com. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0001-5962-3710>.

Все авторы прочитали и одобрили окончательный вариант рукописи.

Поступила в редакцию 08.01.2021; одобрена после рецензирования 8.02.2021; принята к публикации 15.03.2021; опубликована онлайн 25.03.2021.