

ФАЗОВЫЕ ДИАГРАММЫ В РАЗРАБОТКЕ ТЕЛЛУРИДОВ ТАЛЛИЯ-РЗЭ СО СТРУКТУРОЙ Tl_5Te_3 И МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ ФАЗ НА ИХ ОСНОВЕ ОБЗОР

© 2018 С. З. Имамалиева

*Институт катализа и неорганической химии, НАН Азербайджана, пр. Г. Джавида, 113,
AZ-1143 Баку, Азербайджан
e-mail: Samira9597a@gmail.com*

Поступила в редакцию 07.06.2018

Аннотация. Тройные структурные аналоги Tl_5Te_3 представляет значительный научный и практический интерес как перспективные функциональные материалы, обладающие термоэлектрическими, оптическими, магнитными свойствами, а также топологически защищенными поверхностными состояниями и сверхпроводимостью. В работе проведена систематизация литературных данных по тройным лантаноидсодержащим структурным аналогам этого соединения и многокомпонентным фазам на их основе. Особое внимание уделено работам в области фазовых равновесий в тройных и более сложных системах, образующих фазы – структурные аналоги Tl_5Te_3 . Рассмотрены особенности кристаллической структуры, термодинамические и некоторые физические свойства указанных соединений и фаз переменного состава.

Ключевые слова: халькогениды таллия, структурные аналоги Tl_5Te_3 , теллуриды таллия-РЗЭ, кристаллическая структура, фазовые диаграммы, твердые растворы, термоэлектрические материалы.

DOI: <https://doi.org/10.17308/kcmf.2018.20/570>

ВВЕДЕНИЕ

Халькогениды металлов давно находятся в поле зрения исследователей, как ценные функциональные материалы [1–5]. В последние годы развитие наноматериаловедения [3–5], открытие графена [6], топологических изоляторов [7] и других уникальных неорганических материалов дало мощный толчок исследованиям в области химии и материаловедения халькогенидов металлов. Наноструктурированные халькогениды металлов перспективны для создания нового поколения эффективных устройств преобразования и хранения энергии, включая топливные элементы, солнечные элементы, литийионные батареи, суперконденсаторы и т.д. [4]. Кроме того, 2D-халькогениды переходных металлов благодаря своим уникальным физическим свойствам оказались перспективными для применения в оптоэлектронных устройствах нового поколения [5, 8].

Халькогениды металлов, многокомпонентные фазы и композиты на их основе также явля-

ются ценными термоэлектрическими материалами [9–11].

Недавние исследования показали, что слоистые теллуриды и селениды некоторых металлов, в частности соединения Bi_2Se_3 , Bi_2Te_3 и Sb_2Te_3 со структурой тетрадимита и их тройные структурные аналоги являются топологическими изоляторами (ТИ) [12–15]. Топологический изолятор – это особое квантовое состояние вещества, которое будучи изолятором в объеме, демонстрирует высокую спинполяризованную проводимость на поверхности, что делает их чрезвычайно привлекательными для разнообразных практических применений, начиная от спинтроники и квантовых расчетов и кончая медициной и системами безопасности [15, 16].

Сложные халькогениды таллия представляют интерес как топологические изоляторы [17, 18], полуметаллы Вейля [19, 20] и термоэлектрические материалы с аномально низкой теплопроводностью [10, 21–23]. Некоторые из этих соединений обладают фотопроводимостью и перспективны для

применения в качестве детекторов γ - и рентгеновского излучений [24, 25].

Таллий, в силу своего положения в Периодической системе элементов, в одних и тех же соединениях может обладать двумя степенями окисления (+1 и +3). Наиболее устойчива степень окисления +1, соединения трехвалентного таллия менее стабильны [26]. Кроме того, для него также характерно образование соединений, в которых он формально имеет промежуточную степень окисления, т.е. часть атомов таллия имеет степень окисления +1, а другая часть +3. При степени окисления +1 по химическому и кристаллохимическому поведению он похож на щелочные металлы, однако его электроотрицательность выше. Замена щелочного металла на таллий в соединении может привести к уменьшению ширины запрещенной зоны, повышению электропроводности, и, следовательно, увеличению термоэлектрической добротности материала. Кроме того, таллий – тяжелый элемент, поэтому его введение в кристаллическую решетку должно привести к уменьшению теплопроводности, что также ведет к увеличению термоэлектрической добротности материала [10, 27].

Субтеллурид Tl_5Te_3 оказался одним из наиболее подходящих матричных соединений для получения новых тройных соединений – структурных аналогов и многокомпонентных фаз. Согласно фазовой диаграмме системы $Tl-Te$ [28, 29], 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 [30, 31], Tl_5Te_3 имеет ряд тройных структурных аналогов. Особенности кристаллической структуры Tl_5Te_3 и его тройных аналогов подробно описаны ниже.

Общеизвестно, что разработка физико-химических основ направленного синтеза новых многокомпонентных неорганических фаз и материалов связана с фундаментальными исследованиями в области фазовых равновесий и термодинамических свойств соответствующих систем [32–34]. При этом наибольший интерес представляют системы, в которых можно ожидать образование структурных аналогов известных бинарных и тройных соединений или твердых растворов на их основе.

В настоящем обзоре систематизированы экспериментальные данные по изучению фазовых равновесий в тройных системах $Tl-Ln-Te$ в областях составов $Tl_2Te-Tl_5Te_3-Tl_9LnTe_6$, образующих соединения со структурой Tl_5Te_3 ; рассмотрены работы по физико-химическому исследованию мно-

гокомпонентных систем, составленных из Tl_5Te_3 и его структурных аналогов; приведены данные по кристаллической структуре, термодинамическим и некоторым физическим свойствам фаз указанного типа.

ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА

Тройные структурные аналоги Tl_5Te_3 и сложные фазы на их основе обладают рядом уникальных функциональных свойств, что делает их весьма перспективными для применения в различных областях современных высоких технологий.

Термоэлектрические свойства

Соединение Tl_5Te_3 и его тройные структурные аналоги привлекают внимание исследователей, прежде всего, как потенциальные термоэлектрические материалы [35–55].

Согласно прогнозам А. Иоффе, сделанным еще в середине прошлого столетия [27], высокой термоэлектрической эффективностью должны обладать узкозонные полупроводники, образованные *5p*- и *6p*-элементами. Такие фазы должны иметь высокие значения фактора мощности $S^2\sigma$ (S – термоэдс, σ – электропроводность), так как элементы, входящие в их состав, имеют высокие концентрации носителей тока. Кроме того, они должны обладать низкой теплопроводностью (κ), поскольку их кристаллическая структура состоит из тяжелых атомов. Поэтому первые термоэлектрические материалы были получены на основе теллуридов висмута, сурьмы и свинца с термоэлектрической добротностью ($ZT = S^2\sigma T \kappa^{-1}$) около 0.6–0.8 при комнатной температуре.

Дальнейшие исследования в этом направлении показали, что некоторые тройные структурные аналоги Tl_5Te_3 обладают достаточно высокими термоэлектрическими показателями. Так, для Tl_9BiTe_6 коэффициент добротности ZT составляет ($ZT = 0.65$ при 300 К и $ZT = 1.2$ при 500 К) [37, 38], для Tl_9SbTe_6 0.84 (500 К) [39], для Tl_8GeTe_5 $ZT = 0.19$ (300 К) и $ZT = 0.60$ (700 К) [40], для Tl_4SnTe_3 $ZT = 0.74$ (673 К), для Tl_4PbTe_3 $ZT = 0.71$ (673 К) [41].

Как видно, среди указанных соединений наибольшим термоэлектрическим показателем обладает Tl_9BiTe_6 [37, 38]. Термоэлектрические характеристики Tl_9BiTe_6 обусловлены, в основном, чрезвычайно низкой теплопроводностью [0.39 Вт/м·К при 300 К], связанной с особенностями кристаллической структуры этого соединения. Наличие большого числа тяжелых атомов (более 66 %) в Tl_9BiTe_6 , а также чередование Tl и Bi в октаэдрических пози-

циях приводит к уменьшению теплопроводности этого соединения, и, как следствие, к большому коэффициенту термоэлектрической добротности.

Изучение сплавов составов $Tl_{10-x}Sn(Pb)_xTe_6$ [45, 46] показало, что наилучшие термоэлектрические характеристики демонстрируют фазы составов $Tl_{8.05}Sn_{1.95}Te_6$ ($ZT = 1.26$) и $Tl_{8.10}Pb_{1.90}Te_6$ ($ZT = 1.46$) при 685 К. Сравнение этих показателей с данными [41] для Tl_4SnTe_3 и Tl_4PbTe_3 показывает увеличение термоэлектрической добротности на 75 и 90 %. Авторы [46] предполагают, что эти показатели могут быть улучшены путем оптимизации размера частиц, наноструктурирования или частичной замены Se на Te.

Определение фактора мощности в наноструктурных твердых растворах $Tl_{10-x}Sn_xTe_6$ [47] показало, что максимальный коэффициент мощности наблюдается при $x = 1.75$, что приводит к повышению термоэлектрической добротности.

В работах [48–50] с целью улучшения термоэлектрической добротности проведено легирование Tl_9BiTe_6 и Tl_9SbTe_6 атомами Sn и Pb. Так, авторы [48] показали, что наилучшие термоэлектрические показатели при 500 К демонстрируют фазы с составами $Tl_9Bi_{0.95}Sn_{0.05}Te_6$ ($ZT = 0.95$), $Tl_9Bi_{0.95}Pb_{0.05}Te_6$ (0.94), $Tl_9Sb_{0.97}Sn_{0.03}Te_6$ (0.83) и $Tl_9Sb_{0.95}Pb_{0.05}Te_6$ (0.71). Согласно же результатам работы [49], составы $Tl_{8.33}Sn_{1.12}Bi_{0.55}Te_6$ (575 К) и $Tl_{8.67}Sn_{0.50}Bi_{0.83}Te_6$ (525 К) обладают $ZT = 0.6$, что несколько выше, чем для фаз $Tl_{10-x}Sn_xTe_6$.

Изучение влияния наноразмерных гетероструктур на термоэлектрическую добротность [51] показало, что для состава $(Tl_{4.5}Bi_{0.5}Te_3)_{0.6}(TlInTe_2)_{0.4}$ $ZT = 0.8$ при 600 К. Авторы предполагают, что наноразмерные частицы с размерами около 100–200 нм уменьшают теплопроводность при этой температуре.

В последние годы теллуриды таллия-РЗЭ типа Tl_9LnTe_6 привлекают внимание исследователей как перспективные материалы, сочетающие термоэлектрические и магнитные свойства [52–56]. Предполагается [54], эти соединения могут обладать хорошими термоэлектрическими свойствами, как и Tl_9BiTe_6 , поскольку введение в кристаллическую решетку типа Tl_5Te_3 атомов лантаноидов, более легких, чем таллий и висмут, должно привести к значительной флуктуации масс в четырехкратных позициях кристаллической решетки и как результат – к уменьшению теплопроводности и улучшению термоэлектрических показателей. Как показали исследования [53], Tl_9GdTe_6 проявляет низкий термоэлектрический показатель (0.10 при 550 К), что связано с малым

коэффициентом Зеебека. Среди соединений состава Tl_9LnTe_6 наибольшие значения ZT имеют $Tl_{8.98}Nd_{1.02(6)}Te_6$ и $Tl_{8.99}Sm_{1.01(7)}Te_6$ ($ZT \approx 0.20$ при 550 К) [54], а также Tl_9LaTe_6 ($ZT = 0.21$ при 581 [52] и $ZT = 0.57$ при 600 К [55]).

Соединения Tl_9LnTe_6 (Ln-Ce, Pr, Sm, Tb) проявляют также парамагнитные свойства с магнитным моментом 2.07 (Tl_9CeTe_6), 3.25 (Tl_9PrTe_6) и 9.67 (Tl_9TbTe_6) [56].

В заключение отметим, что ряд других сложных халькогенидов таллия проявляют термоэлектрические свойства. Например, термоэлектрическая добротность Ag_9TlTe_5 равна 1.23 при 700 К [57], Tl_2GeTe_5 $ZT = 0.10$ при 250 [40], Tl_2GeTe_3 $ZT = 0.29$ (473 К) [41], $TlSbTe_2$ $ZT = 0.87$ (715 К) [42], $TlBiTe_2$ $ZT = 0.15$ (760 К) [43], $TlAgTe$ $ZT = 0.61$ (580 К) [43], а $TlGdTe_2$ $ZT = 0.5$ (550 К) [53].

Топологически защищенные поверхностные состояния и сверхпроводимость

Открытие трехмерных топологических изоляторов [7] стимулировал поиск материалов, сочетающих топологические поверхностные состояния и объемную сверхпроводимость. В работах [58–63] показано, что Tl_5Te_3 и его тройные аналоги (Tl_4SnTe_3 , Tl_4PbTe_3) являются идеальными материалами для изучения действия сильного спин-орбитального взаимодействия на сверхпроводимость. При изучении фазы переменного состава $Tl_{5-x}Sn_xTe_3$ установлено [59, 60], что она проявляет объемную сверхпроводимость в интервале $0 \leq x \leq 0.4$ и переходит из металлического состояния при $x = 0$ в кристаллический топологический изолятор при $x = 1$.

Оптические свойства

В последние годы соединения $Tl_4A^{IV}X_3$ (A^{IV} -Sn, Pb; X-S, Se, Te) интенсивно исследуются как потенциальные материалы для применения в инфракрасной оптоэлектронике, светодиодах (светоизлучающих диодах) и фотодетекторах, работающих в среднем и дальнем ИК-спектральных диапазонах [64–70]. Кроме того, эти материалы могут использоваться как модуляторы, устройства оптической памяти, инфракрасные фильтры и поляризаторы, а также в тонкопленочных устройствах [64].

КРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ СТРУКТУРЫ Tl_5Te_3 И ЕГО ТРОЙНЫХ АНАЛОГОВ

Кристаллическая структура Tl_5Te_3 изучена в ряде работ [30, 31, 71], согласно которым это соединение кристаллизуется в тетрагональной структуре типа Cr_5B_3 (пр. гр. $I4/mcm$). В элементарную

ячейку входят 4 формульные единицы ($z = 4$). Следует отметить, что соединения, кристаллизующиеся в структурном типе Cr_5V_3 , можно разделить на два подсемейства. Селенид таллия Tl_5Se_3 принадлежит к так называемому подсемейству In_5Bi_3 с более низкой симметрией (пр.гр. $P4/ncc$) [71].

Основными структурными элементами кристаллической решетки Tl_5Te_3 (рис.1) являются октаэдры теллура, в которых атомы теллура имеют две различные позиции: часть (Te1) расположена в двух противоположных вершинах октаэдров вдоль оси c , а другая часть (Te2) занимают остальные позиции. Атомы таллия по своим позициям в кристаллической решетке также подразделяются на 2 типа: часть катионов – Tl(1) располагаются в эквивалентных позициях с кратностью 16, а другая часть – Tl(2) – в позициях с кратностью 4. Химический состав элементарной ячейки $Tl_{16}Tl_4Te_8Te_4$. Учитывая условие электронейтральности, можно предположить, что в позициях с кратностью 4 чередуются катионы Tl^+ и Tl^{3+} , и элементарную ячейку можно представить как $Tl_{16}[(Tl_{0,5}^{1+}V_{0,5}^{3+})Te_3]_4$.

Связываясь с вершинами, октаэдры образуют каркас состава Tl_4Te_{12} или $(TlTe_3)_4$ (рис. 1a). Вокруг октаэдров образуются призмы таллия, а вокруг анионов в вершинах октаэдров формируются антипризмы таллия, которые связывают октаэдры

вдоль оси c . Призмы и антипризмы чередуются вдоль оси c . Эти структурные элементы, связываясь, создают структуру типа Tl_5Te_3 с химическим составом ячейки $Tl_{16}(TlTe_3)_4$ (рис. 1b).

В силу вышеуказанных особенностей кристаллической структуры соединения Tl_5Te_3 образует ряд катион- и анионзамещенных производных. Типичными представителями катиозамещенных тройных аналогов Tl_5Te_3 являются соединения типов Tl_9BTe_6 (B-Sb, Bi, In, Au, лантаноиды) [72–79] и Tl_4ATe_3 (A-Sn, Pb, Cu, Mo, Nd) [72, 76, 80–82]. Анионзамещенные аналоги Tl_5Te_3 имеют состав $Tl_5Te_2\Gamma$ (Γ – Cl, Br, I) [83–88].

Параметры кристаллических решеток Tl_5Te_3 и его тройных структурных аналогов представлены в табл. 1. Как видно, в структурных аналогах Tl_5Te_3 наиболее распространена пр. гр. $I4/mcm$, и реже встречаются $P4/ncc, I4/m$ и $P4/m$.

Соединения типа Tl_4ATe_3 или $Tl_{16}[A^{2+}Te_3]_4$ образуются при замещении всех атомов таллия, находящихся в центрах октаэдров (Tl2), катионами A^{2+} . Например, в структуре Tl_4PbTe_3 [89] (рис. 2a) атомы свинца располагаются в октаэдрических пустотах атомов теллура. Атомы таллия, расположенные в 16-кратных позициях (пустотах анионного каркаса), создают катионный каркас. Кристаллохимическая формула при этом имеет вид: $Tl_{16}(PbTe_3)_4$.

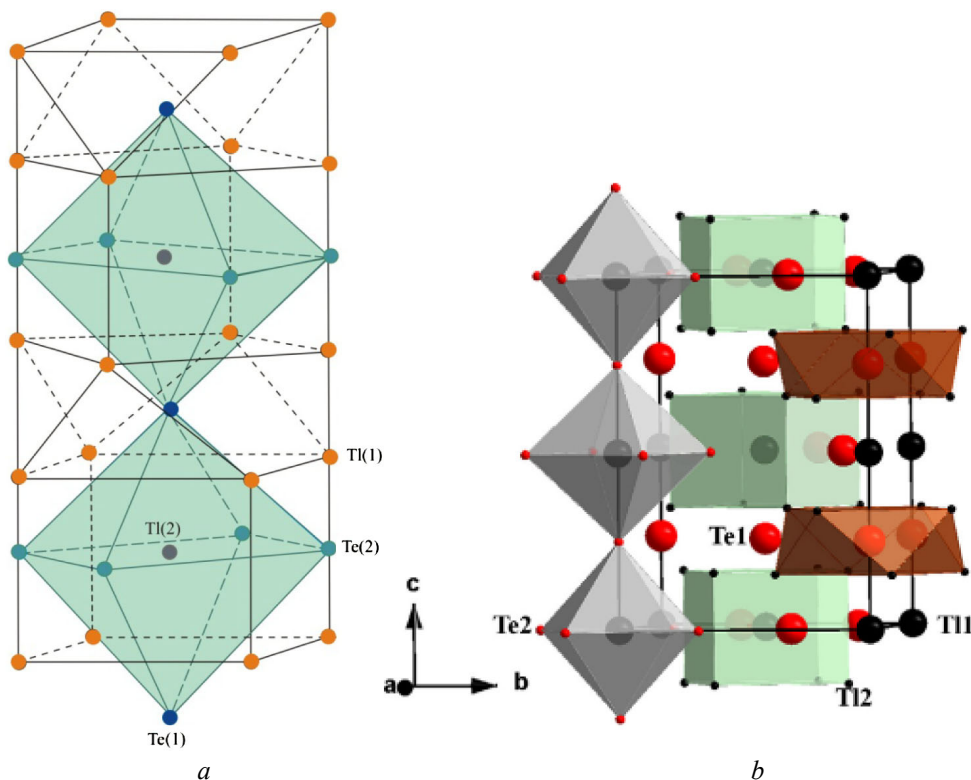


Рис. 1. Кристаллическая структура Tl_5Te_3 . Основной структурный элемент (a) [76], проекция на плоскость b, c (b) [56]

[Fig. 1. Crystal structure of Tl_5Te_3 . The main structural element (a) [76], the projection onto the plane b, c (b) [56]]

Таблица 1. Кристаллографические параметры Tl_5Te_3 , Tl_5Se_3 и их тройных структурных аналогов
[Table 1. Crystallographic parameters of Tl_5Te_3 , Tl_5Se_3 and their ternary structural analogs]

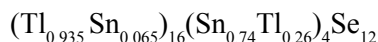
Фаза [Phase]	Пр.гр. [Space group]	Параметры тетрагональной решетки [Parameters of tetragonal lattice]			Источник [References]
		<i>a</i> , Å	<i>c</i> , Å	<i>Z</i>	
Tl_5Te_3	<i>I4/mcm</i>	8.930	12.598	4	[71]
Tl_5Se_3	<i>P4/ncc</i>	8.542	12.712	4	[71]
Tl_4SnSe_3	<i>P4/ncc</i>	8.522	12.722	4	[67]
Tl_4SnTe_3	<i>I4/mcm</i>	8.820	13.010	4	[80]
Tl_4PbSe_3	<i>P4/ncc</i>	8.5346(2)	12.6871(7)	4	[91]
Tl_4PbTe_3	<i>I4/mcm</i>	8.841	13.056	4	[80]
Tl_4CuTe_3	“_”	8.929	12.603	4	[81]
Tl_4MoTe_3	“_”	8.930	12.575	4	[82]
Tl_4NdTe_3	“_”	8.858	12.998	4	[76]
Tl_8GeTe_5	<i>I4/mcm</i>	8.918	13.055	2	[131]
		8.963	13.124	2	[40]
Tl_9SbSe_6	<i>P4/n</i>	8.571	12.644	2	[73]
Tl_9SbTe_6	<i>I4/m</i>	8.828	13.001	2	[73]
Tl_9BiSe_6	<i>P4/n</i>	8.470	12.640	2	[72]
Tl_9BiTe_6	<i>I4/mcm</i>	8.855	13.048	2	[74]
Tl_9InTe_6	“_”	8.891	12.857	2	[79]
Tl_9AuTe_6	“_”	8.925	12.792	2	[79]
Tl_9LaTe_6	“_”	8.93175(8)	13.1575(2)	2	[55]
		8.917(3)	13.118(4)	2	[52]
	“_”	8.8879(1)	13.0765(2)	2	[55]
Tl_9CeTe_6	“_”	8.937(3)	12.755(4)		[56]
	“_”	8,890	13.015	2	[77]
	“_”	8.9055(1)	13.0934(2)	2	[54]
Tl_9PrTe_6	“_”	8.943(5)	13.029(7)	2	[56]
	“_”	8.895(3)	12.998(5)	2	[55]
Tl_9NdTe_6	“_”	8.855,	13.010	2	[76]
	“_”	8.871(4)	13.002(6)	2	[54]
Tl_9SmTe_6	“_”	8.888	13.013	2	[77]
	“_”	8.8937(2)	12.9088(5)	2	[56]
Tl_9GdTe_6	“_”	8.894(6)	12.909(9)	2	[54]
	“_”	8.870(3)	13.027(10)	2	[99]
	“_”	8.860(3)	12.993(5)	2	[54]
Tl_9TbTe_6	“_”	8.871(10)	12.973(14)	2	[98]
	“_”	8.897(5)	12.788(7)	2	[54]
Tl_9HoTe_6	“_”	8.853(3)	12.945(4)	2	[54]
Tl_9ErTe_6	“_”	8.887	13.011	2	[78]
Tl_9TmTe_6	“_”	8.910	12.741	2	[100]
Tl_5Se_2Cl	<i>P4/ncc</i>	8.565	12.741	4	[84]
Tl_5Se_2Br	<i>I4/mcm</i>	8.594	12.788	4	[84]
Tl_5Se_2I	“_”	8.663	13,463	4	[83]
Tl_5Te_2Cl	“_”	8.921	12.692	4	[86]
Tl_5Te_2Br	“_”	8.974	12.812	4	[87]
Tl_5Te_2I	“_”	9.001	13.291	4	[88]

Идентичный структурный мотив образует соединение Tl_4SnTe_3 , где в октаэдрических пустотах располагаются атомы Sn, а в 16-кратных позициях – атомы таллия [89].

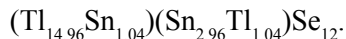
Замещение половины атомов Tl, расположенных в пустотах октаэдров (Tl2), катионами B^{3+} приводит к образованию соединений состава Tl_9BTe_6 [74, 75]. Так, Tl_9BiTe_6 имеет структуру, аналогичную $Tl_4Sn(Pb)Te_3$. Однако недостаток атомов висмута для четырехкратных позиций и избыток атомов таллия приводит к статистическому распределению в октаэдрических позициях атомов таллия и висмута, т.е. $(Tl_{0.5}Bi_{0.5})_4$ или Tl_2Bi_2 . Кристаллохимическая формула при этом имеет вид $Tl_{16}(Tl_{0.5}Bi_{0.5}Te_3)_4$ или $Tl_{16}[(Tl_{0.5}^{1+}B_{0.5}^{3+})Te_3]_4$

В структурах Tl_4SnSe_3 , Tl_4PbSe_3 , Tl_9SbSe_6 , Tl_9SbTe_6 и Tl_9BiSe_6 наблюдается более низкая симметрия (пр. гр. $P4/ncc$, $I4/m$ или $P4/n$) [73, 89–91]. Рассмотрим особенности кристаллических структур Tl_9SbTe_6 и Tl_4SnSe_3 , описанных в [73, 89].

Согласно [89], понижение симметрии в случае Tl_4SnSe_3 (пр.гр. $P4/ncc$), связано с тем, что атомы Tl и Sn распределены статистически как в 16-ти кратных $(0.935 Tl + 0.065 Sn)_{16}$, так в 4-кратных позициях $(0.74 Sn + 0.26 Te)_4$. Следовательно, кристаллохимическая формула может быть представлена как



или



Если не учитывать распределение катионов в различных эквивалентных позициях, то химический состав будет как $Tl_{16}Sn_4Se_{12}$ или Tl_4SnSe_3 , т.е. соответствует стехиометрическому. Таким образом, изменение симметрии кристаллической решетки Tl_4SnSe_3 связано со статистическим распределением атомов таллия и олова в как 16, так и в 4-кратных позициях. При этом происходит смещение атомов таллия в пустотах каркаса и деформация октаэдров теллура из-за различных кристаллографических радиусов таллия и олова

В кристаллической структуре Tl_9SbTe_6 [73] также наблюдается статистическая разупорядоченность катионов и уменьшение симметрии структуры с пр. гр. $I4/mcm$ на $I4/m$. В результате появляется система эквивалентных позиций с кратностью 2, которая соответствует октаэдрическим позициям. В двух различных двукратных позициях статистически распределяются атомы таллия и сурьмы – $(0.86Sb+0.14Tl)_2$ и $(0.79Tl+0.21Sb)_2$. Следовательно, кристаллохимическая формула имеет вид

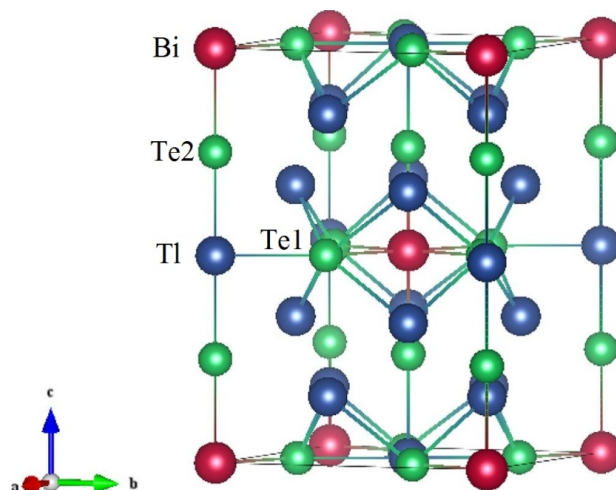
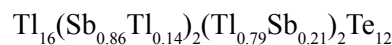
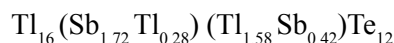


Рис. 2. Кристаллическая структура Tl_9BiTe_6 [75]
[Fig. 2. The crystal structure of Tl_9BiTe_6 [75]]



или



Если не учитывать кратность позиций и суммировать однотипные катионы в двукратных позициях, то химический состав приобретет вид $Tl_{16}Tl_{1.86}Sb_{2.14}Te_{12}$ или $Tl_{8.93}Sb_{1.07}Te_6$, т.е. отличается от стехиометрического. С учетом количества статистически разупорядоченных атомов таллия и сурьмы нетрудно показать, что в химическом составе появляется дефицит атомов таллия относительно стехиометрии Tl_9SbTe_6 , а в октаэдрических позициях – избыток атомов сурьмы. Таким образом, изменение симметрии структуры Tl_9SbTe_6 связано с деформацией октаэдрического каркаса, на которую влияют размеры атомов таллия расположенных в 16-кратных позициях, смещение тех же атомов таллия в пустотах каркаса и статистическое разупорядочение в 16- и 4-кратных позициях.

В работах [81, 82] представлены результаты структурного исследования соединений Tl_4CuTe_3 , Tl_4MoTe_3 . Показано, что в кристаллических решетках этих соединений 4- и 16-кратные позиции статистически заняты атомами Tl и Cu (Mo), и истинным составом соответствуют формулы $Tl_{4.3}Cu_{0.7}Te_3$ и $Tl_{4.4}Mo_{0.6}Te_3$.

Кристаллические структуры соединений типа Tl_9LnTe_6 определены в [52–55]. Они аналогичны со структурой Tl_9BiTe_6 . Соединения Tl_9LnTe_6 образуются при попеременном замещении атомов таллия на атомы лантаноидов в 4-кратных позициях, которые окружены шестью атомами теллура, образующих октаэдр. С ростом концентрации лантаноида

усиливается деформация октаэдра, что приводит к увеличению параметра c и некоторому уменьшению параметра a .

Отметим, что значения параметров решетки соединений типа Tl_5LnTe_6 по данным различных работ иногда даже одного и того же авторского коллектива, несколько отличаются. По-видимому, это связано с различными составами исследованных образцов из-за нестехиометричности и инконгруэнтного характера плавления указанных соединений.

Кристаллические структуры соединений типа Tl_5X_2NaI изучены в работах [83–88]. Согласно их данным все указанные соединения, за исключением Tl_5Se_2Cl (пр.гр $P4/ncc$), относятся к пр. гр. $I4/mcm$. В кристаллических решетках этих соединений атомы селена или теллура, расположенные в двух противоположных вершинах октаэдров, замещаются на атомы галогена. При этих замещениях заряд анионного каркаса уменьшается, что компенсируется понижением заряда катионов таллия в центрах октаэдров с Tl^{3+} на Tl^+ . Вокруг атомов галогена атомы таллия создают антипризму, а остальные четыре вершины октаэдров окружены призмой атомов таллия.

Таким образом, структуры типа Tl_5Te_3 формируются из октаэдрического каркаса типа перовскита. Основная часть атомов таллия расположена в пустотах каркаса, которые создают катионный каркас вокруг октаэдрического мотива.

ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ В ТРОЙНЫХ СИСТЕМАХ Tl-Ln-Te

На начальной стадии разработки многокомпонентных неорганических материалов, в том числе

халькогенидов металлов, большое значение имеет установление характера фазовых равновесий в соответствующих системах [34, 92]. Фазовые диаграммы, являющиеся геометрическим выражением равновесного состояния системы как функция состава и внешних параметров, позволяют выявить новые промежуточные фазы, установить их характер образования, области первичной кристаллизации и гомогенности, наличие полиморфных превращений и т.д. [93]. Совокупность этих данных является основой для разработки методик синтеза и выращивания кристаллов с заданными составом и свойствами, а также получения композиционных материалов, в частности эвтектических композиций.

При разработке методик направленного синтеза фаз заданного состава и выращивания их кристаллов особенно ценна информация, содержащаяся в фазовых диаграммах. При этом в зависимости от физико-химических свойств исследуемой системы и требований к получаемым материалам конкретные экспериментальные методики могут быть различными [2, 94–97].

В данном разделе систематизированы литературные данные по фазовым равновесиям в системах, образующих тройные соединения – аналоги Tl_5Te_3 . В табл. 2 приведены данные о характере и температуре плавления, а также областях гомогенности этих соединений.

Первые структурные аналоги Tl_5Te_3 , содержащие редкоземельный элемент, были получены при изучении фазовых равновесий в системе Tl–Nd–Te [75]. Установлено, что они имеют составы Tl_5NdTe_6 и Tl_4NdTe_3 , плавятся инконгруэнтно и также как

Таблица 2. Характер, температуры плавления и области гомогенности соединений Tl_5Te_3 и его структурных аналогов

[Table 2. Character, melting temperature and homogeneity region of Tl_5Te_3 compounds and its structural analogs]

Соединение [Compound]	$T_{пл}^*$, К [T _{ml} [*] , К]	Характер плавления [Character of melting]	Область гомогенности при комнатной температуре [Homogeneity region at room temperature]	Источник [References]
Tl_5Te_3	725	конгр. [congruently]	34.5–38.0 at.%Te	[28, 29]
Tl_4NdTe_3	815	перитект. [peritectic]	15–33.3 mol%SnTeat section $Tl_2Te-NdTe$	[76]
Tl_5NdTe_6	820; 1120	“–”	3.5–10 mol%Nd ₂ Te ₃ along section $Tl_2Te-Nd_2Te_3$	[76]
Tl_5SmTe_6	755; 1180	“–”	3.6–10 mol % Sm ₂ Te ₃ along section $Tl_2Te-Sm_2Te_3$	[101]
Tl_5GdTe_6	800; 1190	“–”	3.0–10 mol % Gd ₂ Te ₃ along section $Tl_2Te-Gd_2Te_3$	[99]
Tl_5TbTe_6	780; 1110	“–”	3.3–10 mol % Tb ₂ Te ₃ along section $Tl_2Te-Tb_2Te_3$	[98]
Tl_5TmTe_6	745; 1123	“–”	3.5–10 mol % Tm ₂ Te ₃ along section $Tl_2Te-Tm_2Te_3$	[100]

другие соединения–аналоги являются фазами переменного состава. В дальнейшем был синтезирован ряд других соединений типа Tl_9LnTe_6 ($Ln-Nd, Sm, Gd, Tb, Tm$) [77, 78], определены их характер плавления и кристаллографические параметры. В работах [52, 54] подтверждены данные [75–78], изучены кристаллические структуры и ряд физических свойств указанных соединений.

В ряде работ представлены результаты исследования фрагментов $Tl_2Te-Tl_5Te_3-Tl_9LnTe_6$ фазовых диаграмм систем $Tl-Ln-Te$ [98–101]. В качестве примера на рис. 3–5 представлены данные по системе $Tl_2Te-Tl_5Te_3-Tl_9GdTe_6$ [99]. Как видно, соединение Tl_9GdTe_6 имеет широкую (30–100 мол % Tl_9GdTe_6) область гомогенности (δ -фаза) по разрезу $5.333 Tl_2Te-Tl_9GdTe_6$ (рис. 3), а по разрезу $2Tl_5Te_3-Tl_9GdTe_6$ образует непрерывный ряд твердых растворов (рис. 3). Данные РФА подтверждают фазовые диаграммы вышеуказанных систем. На рис. 4 представлены порошковые дифрактограммы некоторых сплавов систем $Tl_2Te-Tl_9GdTe_6$ и $Tl_5Te_3-Tl_9GdTe_6$. В системе $Tl_2Te-Tl_9GdTe_6$ (дифрактограммы 1-4) сплавы составов

≥ 30 мол.% Tl_9GdTe_6 однофазны и имеют дифрактограммы (3) типа Tl_5Te_3 , а сплав состава 25 мол.% Tl_9GdTe_6 (2) двухфазный и наряду с δ -фазой содержит слабые рефлексы α -фазы. В системе же $Tl_5Te_3-Tl_9GdTe_6$ (дифрактограммы 4-6) исходные соединения и промежуточные сплавы имеют идентичные дифракционные картины с некоторым смещением рефлексов. Для примера приведена дифрактограмма сплава состава 50 мол.% Tl_9GdTe_6 (5).

В целом области гомогенности и первичной кристаллизации δ -фазы охватывают значительные площади (затемненные поля на рис. 5) на концентрационном треугольнике $Tl_2Te-Tl_5Te_3-Tl_9GdTe_6$.

Аналогичные картины фазовых равновесий наблюдаются также в других подобных системах [98, 100, 101].

Согласно [102], в отличие от указанных лантаноидов Yb не образует соединение Tl_9YbTe_6 , что предположительно связано с устойчивостью электронной конфигурации $4f^{14}5d^06s^2$ атома иттербия. Поэтому для него более характерна степень окисления +2, а не +3, которую проявляют лантаноиды в соединениях типа Tl_9LnTe_6 .

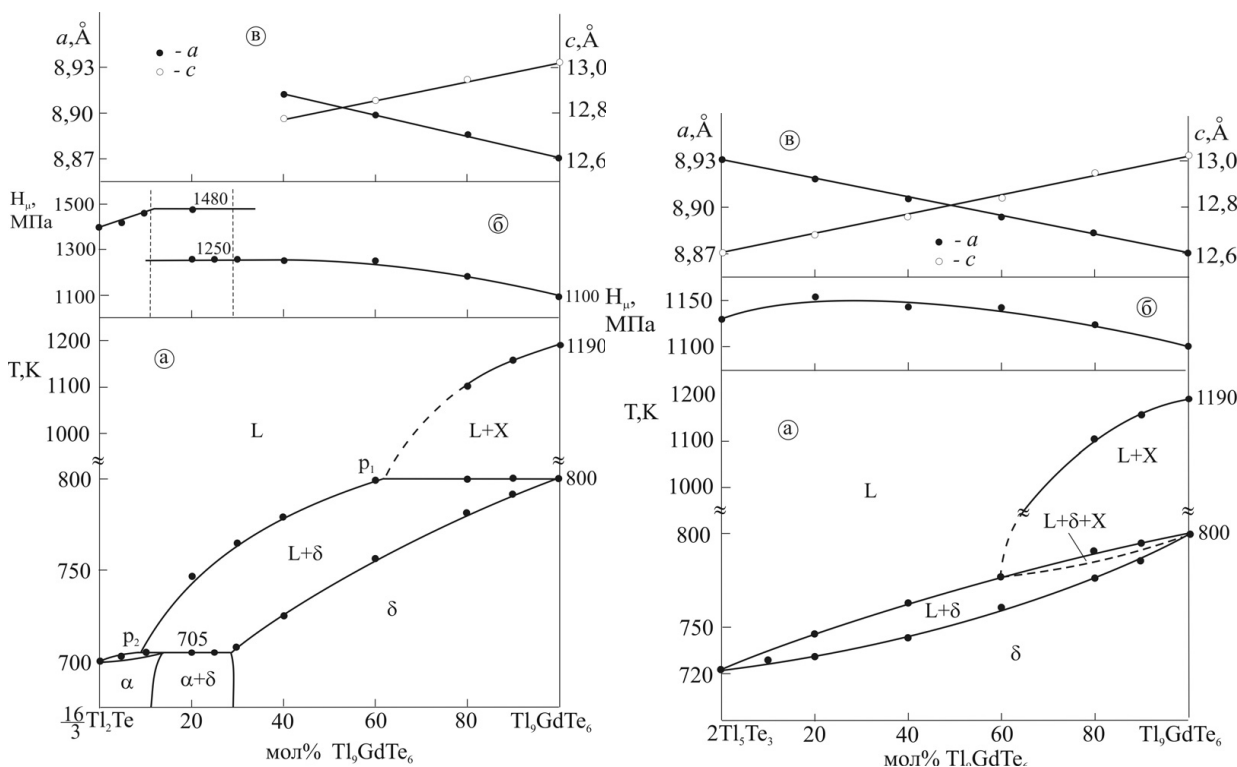


Рис. 3. Политермические разрезы $Tl_2Te-Tl_9GdTe_6$ и $Tl_5Te_3-Tl_9GdTe_6$ фазовой диаграммы системы $Tl-Gd-Te$ [99]
[Fig. 3. The polythermal sections $Tl_2Te-Tl_9GdTe_6$ and $Tl_5Te_3-Tl_9GdTe_6$ of the phase diagram of the $Tl-Gd-Te$ system [99]]

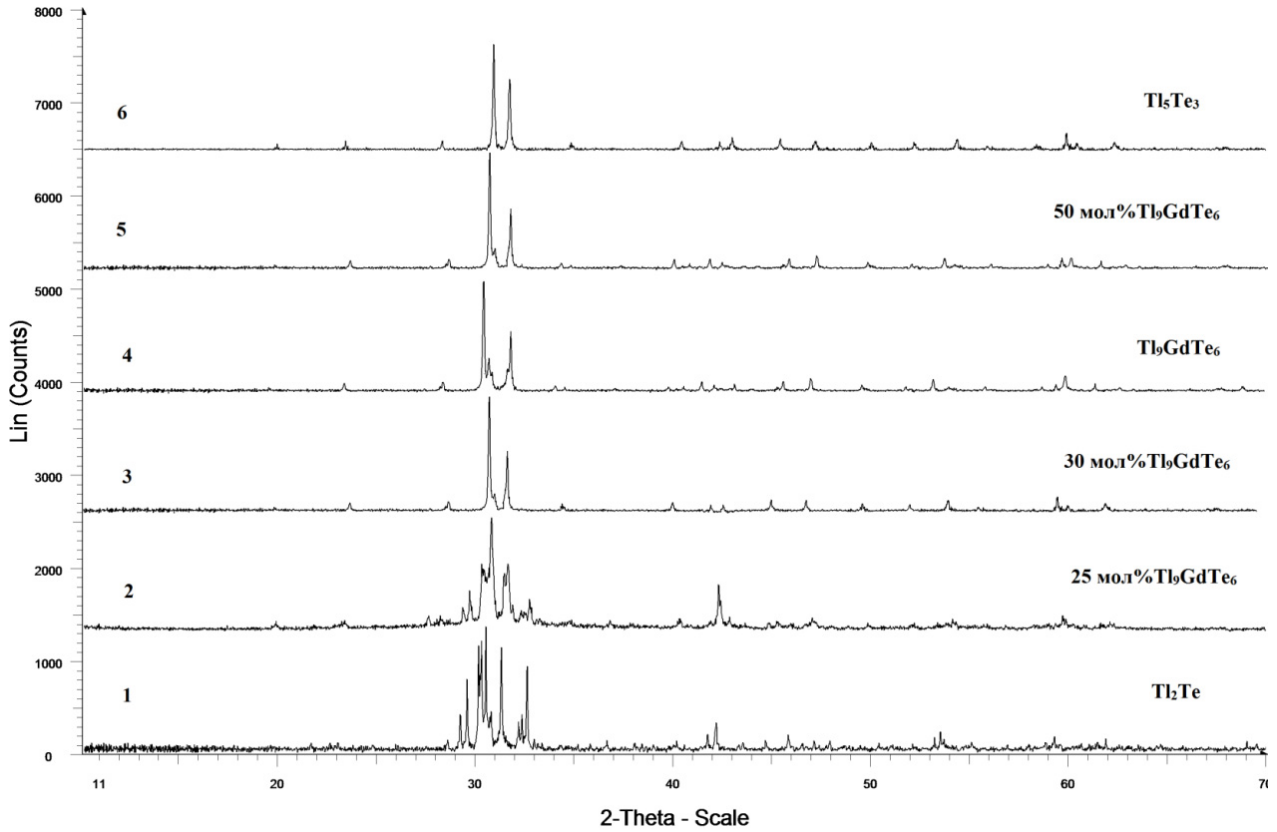


Рис. 4. Порошковые рентгенограммы сплавов систем $Tl_2Te-Tl_9GdTe_6$ (№1–4) и $Tl_5Te_3-Tl_9GdTe_6$ (№ 4–6). 1 – Tl_2Te ; 2 – 25мол. % Tl_9GdTe_6 ; 3 – 30 мол % Tl_9GdTe_6 ; 4 – Tl_9GdTe_6 ; 5 – 50 мол % Tl_9GdTe_6 ; 6 – Tl_5Te_3 [99]
[Fig. 4. Powder X-ray diffraction patterns of $Tl_2Te-Tl_9GdTe_6$ (patterns 1–4) and $Tl_5Te_3-Tl_9GdTe_6$ (patterns 4–6) alloys. 1 – Tl_2Te ; 2 – 25 mol % Tl_9GdTe_6 ; 3 – 30 mol % Tl_9GdTe_6 ; 4 – Tl_9GdTe_6 ; 5 – 50 mol % Tl_9GdTe_6 ; 6 – Tl_5Te_3 [99]]

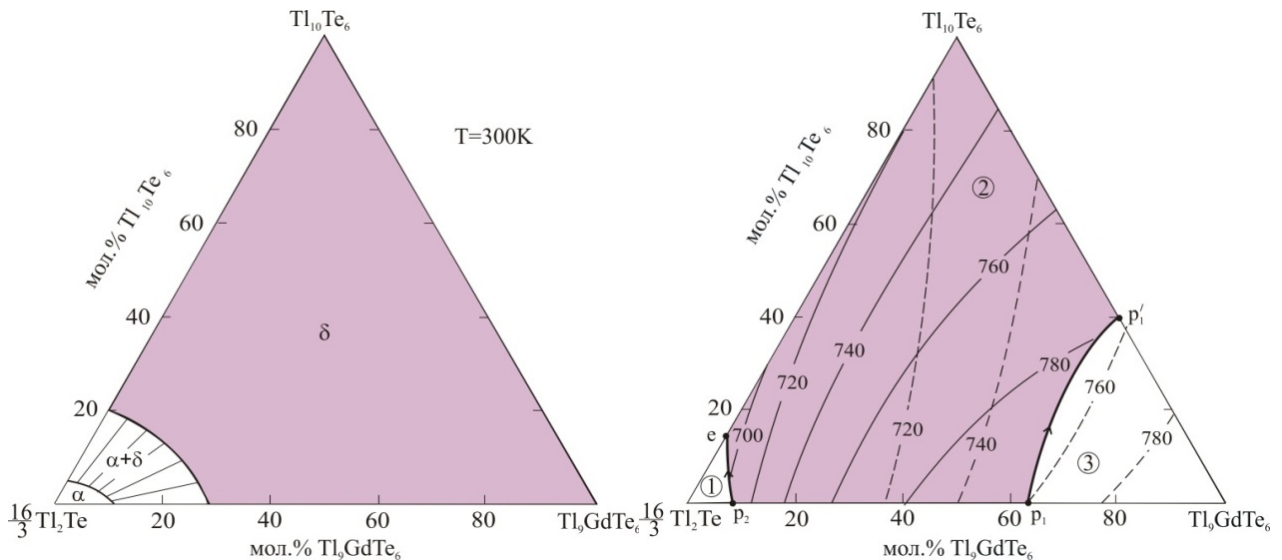


Рис. 5. Изотермическое сечение при 300 К фазовой диаграммы и проекции поверхностей ликвидуса и солидуса системы $Tl_2Te-Tl_5Te_3-Tl_9GdTe_6$ [99]. Закрашенные поля – области гомогенности и первичной кристаллизации фаз со структурой Tl_5Te_3
[Fig. 5. The isothermal section at 300 K of the phase diagram and the projections of the liquidus surface of the $Tl_2Te-Tl_5Te_3-Tl_9GdTe_6$ system [99]. The regions of homogeneity and primary crystallization of phases with the Tl_5Te_3 structure are highlighted]

**ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ
В МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ СИСТЕМАХ,
ОБРАЗУЮЩИХ ТВЕРДЫЕ РАСТВОРЫ
СО СТРУКТУРОЙ Tl_5Te_3**

Рассматриваемые ниже многокомпонентные системы интересны тем, что в них можно ожидать образование широких или непрерывных твердых растворов со структурой Tl_5Te_3 . Информация, содержащаяся в фазовых диаграммах этих систем, открывает широкие возможности для получения материалов с регулируемыми свойствами.

Данные системы изучены по концентрационным плоскостям $Tl_5Te_3-Tl_9LnTe_6-Tl_4A^{IV}Te_3$ ($Tl_9B^VTe_6$) (I) и $Tl_9LnTe_6-Tl_4A^{IV}Te_3-Tl_9B^VTe_6$ (II), $Tl_2Te-Tl_9LnTe_6-Tl_9B^VTe_6$ (III). Установлено, что все они не являются квазитройными в силу инконгруэнтного плавления соединений типа Tl_9LnTe_6 . Системы типа (III) характеризуются образованием широких областей твердых растворов, занимающих значительную часть площади концентрационного треугольника [103, 104], а остальные – неограниченной взаимной растворимостью компонентов [104–113]. В качестве примера на рис. 6, 7 представлены экспериментальные данные по системе Tl_4PbTe_3-

$Tl_9SmTe_6-Tl_9BiTe_6$ [110].

Качественно аналогичные картины фазовых равновесий наблюдаются также в других подобных системах [104–113].

Построенные T - x - y диаграммы и их различные изотермические сечения могут быть использованы для выбора составов расплавов для выращивания монокристаллов δ -твердых растворов с заданным составом методом направленной кристаллизации.

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Фундаментальные термодинамические характеристики веществ, помимо большого научного значения, важны для обеспечения эффективности термодинамических расчетов по оптимизации различных процессов, в частности условий синтеза и выращивания кристаллов [114].

Термодинамические свойства соединения Tl_5Te_3 изучены в работах [115–117] измерением электродвижущих сил (ЭДС) концентрационных относительно таллия цепей с жидким электролитом. Эти данные (табл. 3) рекомендуются в современных справочниках [118, 119] как вполне надежные. В ряде работ этим же методом исследованы термодинамические свойства тройных катион- и анион-замещенных аналогов Tl_5Te_3 (табл. 3).

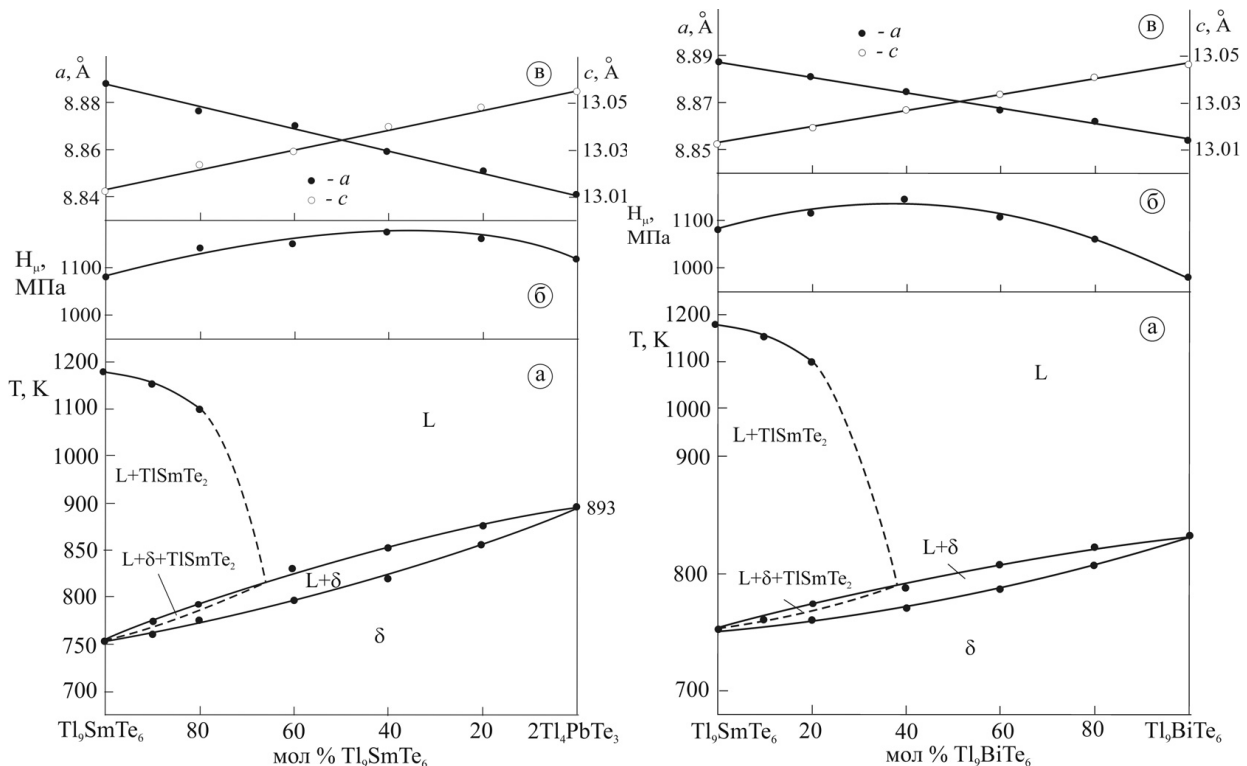


Рис. 6. Политермические разрезы $Tl_9SmTe_6-Tl_4PbTe_3$ и $Tl_9SmTe_6-Tl_9BiTe_6$ фазовой диаграммы системы $Tl-Pb-Bi-SmTe$ [109]

[Fig. 6. The polythermal sections $Tl_9SmTe_6-Tl_4PbTe_3$ and $Tl_9SmTe_6-Tl_9BiTe_6$ of the phase diagram of the $Tl-Pb-Bi-SmTe$ system [110]]

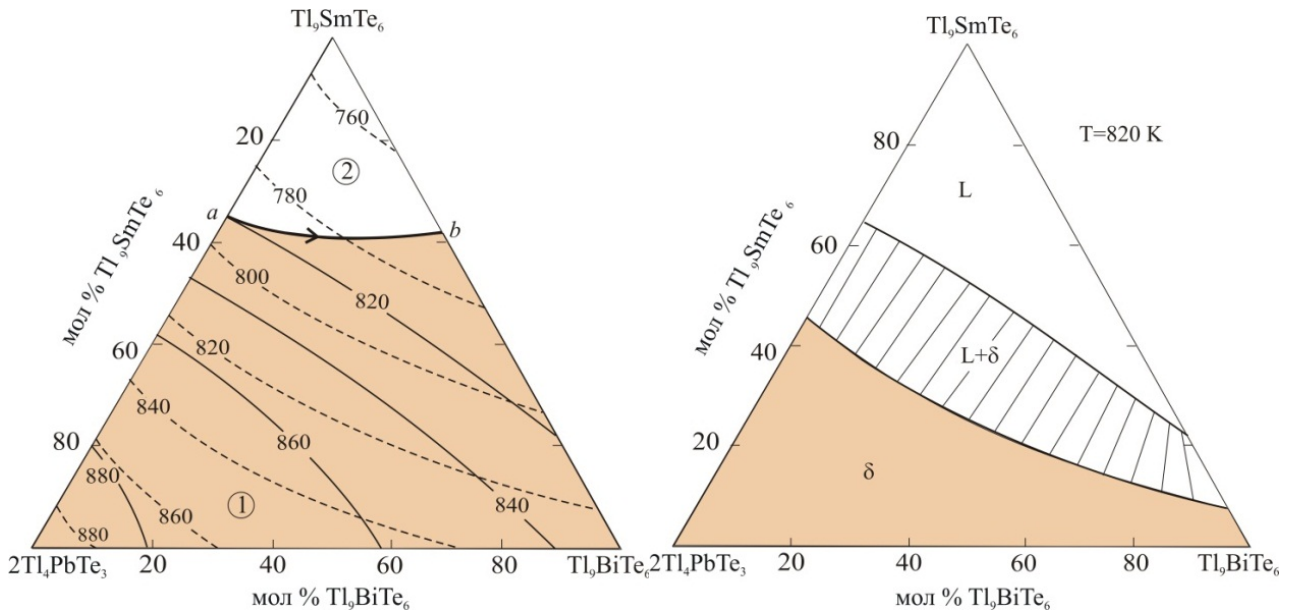


Рис. 7. Изотермическое сечение при 820 К фазовой диаграммы и проекции поверхностей ликвидуса и солидуса системы $Tl_9SmTe_6-Tl_4PbTe_3-Tl_9BiTe_6$ [110]. Закрашенные поля – области гомогенности и первичной кристаллизации фаз со структурой Tl_5Te_3
[Fig. 7. The isothermal section at 820 K of the phase diagram and the projections of the liquidus surface of the $Tl_9SmTe_6-Tl_4PbTe_3-Tl_9BiTe_6$ system [110]. The regions of homogeneity and primary crystallization of phases with the Tl_5Te_3 structure are highlighted]

Таблица 3. Термодинамические свойства Tl_5Te_3 и его тройных структурных аналогов
[Table 3. Thermodynamic properties of Tl_5Te_3 and its ternary structural analogs]

Соединение [Compound]	$-\Delta_f G^0$ (298 K)	$-\Delta_f H^0$ (298 K)	S^0 (298 K)	Источник [References]
	кДж/моль [kJ·mol ⁻¹]		Дж·К ⁻¹ ·моль ⁻¹ [J·K ⁻¹ ·mol ⁻¹]	
Tl_5Te_3	213.6±1.7	216.7±2.0	458.6±6.7	[116]
Tl_4SnTe_3	232.08±2.4	221.6±6.9	492±12	[124]
Tl_4PbTe_3	238.7±4.6	232.8±8.4	490±15	[124]
Tl_4CuTe_3	201.4±1.4	203.8±2.6	433±10	[126]
Tl_9SbSe_6	558.1±5.9	566.0±12.0	851±21	[127,124]
Tl_9SbTe_6	421.3±4.9	402.9±10.2	982±18	[121, 124]
Tl_9BiSe_6	578.1±2.2	573.9±9.1	903±17	[124]
Tl_9BiTe_6	443.2±5.8	434.4±8.3	961±16	[121, 124]
Tl_3Se_2Cl	392.8±1.1	421.6±5.1	433.9±7.2	[127]
Tl_3Se_2Br	374.3±1.0	384.3±2.7	447.6±6.4	[128]
Tl_3Se_2I	341.7±0.8	345.3±2.5	449±8.0	[129]
Tl_5Te_2Cl	355.9±1.1	377.1±5.0	474.1±6.8	[86]
Tl_5Te_2Br	340.6±1.6	344.5±2.7	483.4±6.2	[87]
Tl_5Te_2I	300.4±1.3	301.1±2.3	475.8±6.6	[130]
Tl_9GdTe_6	862.8±3.7	866.3±6.3	933±20	[125]
	*834±12	*821±23	*975±72	[125]

Для определения термодинамических функций соединения Tl_9GdTe_6 методом ЭДС нами [125] были использованы концентрационные цепи типа:



По данным измерений ЭДС в двух трехфазных областях $Tl_2Te_3 + TlTe + Tl_9GdTe_6$ (I) и $TlTe + Tl_9GdTe_6 + TlGdTe_2$ (II) получены два комплекса взаимосогласованных термодинамических данных, совпадающие с точностью 6 % (табл. 3). Авторы считают, что для расчетов интегральных термодинамических функций тройных соединений более выгодны классические потенциалобразующие реакции или интегрирование по уравнению Гиббса–Дюгема (область I), а область II (в табл. 3 отмечены звездочкой) целесообразно использовать при невозможности использования классических методик или же для контроля надежности данных, полученных общепринятым способом.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Благодаря особенностям кристаллической структуры, теллурид таллия Tl_5Te_3 является одним из наиболее подходящих базовых соединений для получения новых сложных фаз и перспективных функциональных материалов на их основе. Именно изучение фазовых равновесий в системах $Tl-Ln-Te$ позволило выявить новый класс тройных соединений Tl_9LnTe_6 – структурных аналогов Tl_5Te_3 .

Согласно фазовым диаграммам, все соединения типа Tl_9LnTe_6 плавятся с разложением по перитектической реакции и являются фазами переменного состава. К настоящему времени накоплен большой объем экспериментальных данных по фазовым равновесиям и в сложных РЗЭ-содержащих теллуридных системах, образующих твердые растворы со структурой Tl_5Te_3 . В этих системах выявлен широкий спектр многокомпонентных твердых растворов. Эти данные открывают большие возможности для оптимизации функциональных свойств фаз путем направленного варьирования состава. Кроме того, для большинства тройных производных Tl_5Te_3 определены фундаментальные термодинамические функции, которые помимо научного значения важны для оптимизации условий их получения.

Необходимо отметить, что, несмотря на наличие большого числа работ по изучению различных функциональных свойств соединений – структурных аналогов Tl_5Te_3 и легированных материалов на их основе, эти исследования охватывают лишь небольшую часть синтезированных к настоящему времени фаз данного типа.

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 Доностиа (Испания).

PHASE DIAGRAMS IN THE DEVELOPMENT OF THALLIUM-REE TELLURIDES WITH Tl_5Te_3 STRUCTURE AND MULTICOMPONENT PHASES BASED ON THEM OVERVIEW

© 2018 S. Z. Imamaliyeva

*Institute of Catalysis and Inorganic Chemistry, NAS of Azerbaijan, 113, H. Javidave., AZ-1143 Baku, Azerbaijan
e-mail: Samira9597a@gmail.com*

Received: 07.06.2018

Abstract. Ternary structural analogues of Tl_5Te_3 are of considerable scientific and practical interest as promising functional materials with thermoelectric, optical, and magnetic properties, as well as topological insulators properties and superconductivity.

The study included the systematization of the literature about the ternary lanthanides containing structural analogues of this compound and multicomponent phases based on them. Particular attention is paid to the works dedicated to the study of the phase equilibria in ternary and more complex systems forming phases with the Tl_5Te_3 structure. In a number of works, some polythermal and isothermal sections of the phase diagram, as well as projections of the liquidus and solidus surfaces, were constructed for the $Tl_2Te-Tl_5Te_3-Tl_9LnTe_6$ concentration areas of the ternary systems $Tl-Ln-Te$ ($Ln-Nd, Gd, Sm, Tb, Tm$). It was established that all types of Tl_9LnTe_6 ternary compounds melt with decom-

position by a peritectic reaction. They are phases of variable composition (δ -phase) and their homogeneity region occupies more than 90% of the $Tl_2Te-Tl_5Te_3-Tl_9LnTe_6$ concentration triangle. The phase equilibria along the $Tl_2Te-Tl_9LnTe_6-Tl_9B^VTe_6$ (I) $Tl_5Te_3-Tl_9LnTe_6-Tl_4A^{IV}Te_3(Tl_9B^VTe_6)$ (II) and $Tl_9LnTe_6-Tl_4A^{IV}Te_3-Tl_9B^VTe_6$ (III) (A^{IV} -Sn, Pb; B^V -Sb, Bi) concentration planes of the corresponding quaternary and more complex systems was also studied in detail. It was established that sections (I) are characterised by the formation of wide areas, whereas sections (II) and (III) are unlimited solid solutions with a Tl_5Te_3 structure. The features of the crystal structure, the thermodynamic and some physical properties of these compounds, and the phases of variable composition, were considered.

The constructed T-x-y diagrams and their various isothermal sections can be used to select alloy compositions used to grow single crystals of the δ -solid solutions with a given composition by the method of directional crystallization.

Keywords: thallium chalcogenides, structural analogues of Tl_5Te_3 , thallium-REE tellurides, crystal structure, phase diagrams, solid solutions, thermoelectric materials.

DOI: <https://doi.org/10.17308/kcmf.2018.20/570>

ACKNOWLEDGMENTS

The work has been carried out within the framework of the international joint research laboratory “Advanced Materials for Spintronics and Quantum Computing” (AMSQC) established between Institute of Catalysis and Inorganic Chemistry of ANAS (Azerbaijan) and Donostia International Physics Center (Basque Country, Spain).

REFERENCES

1. *Fiziko-himicheskie svoystva poluprovodnikovyyh veshchestv. Spravochnik* [Physical and Chemical Properties of Semiconductor Substances. Directory]. Eds: Novoselova A. V. and Lazarev V. B. Moscow, Nauka Publ., 1976, 339 p. (in Russ.)
2. Abrikosov N. Kh., Bankina V. F., Poretskaya L. V., Skudnova E. V., Chizhevskaya S. N. *Poluprovodnikovyye hal'kogenidy i splavnayihosnove* [Semiconductor Chalcogenides and Their Alloys]. Moscow, Nauka Publ., 1975, 216 p. (in Russ.)
3. *Nanomaterialy: svoystva i perspektivnyye prilozheniya* [Nanomaterials: properties and promising applications]. Ed: Yaroslavtsev A. B. Moscow, Nauchnyj Mir Publ., 2014, 456 p. (in Russ.)
4. Ahluwalia G. K. (Ed.). *Applications of Chalcogenides: S, Se, and Te*, Springer. 2016, 461 p.
5. Kolobov A. V., Tominaga J. *Two-Dimensional Transition – Metal Dichalcogenides*. Springer International Publishing, 2016, 538 p.
6. Novoselov K. S., Geim A.K., Morozov S.V., et al. *Nature*, 2005, vol. 438, pp. 197–200. DOI: 10.1038/nature04233
7. Kane C.L. *Nature*, 2008, vol. 4, pp. 348–349. DOI: 10.1038/nphys955
8. Sa B., Sun Z., Wu B. *Nanoscale*, 2016, vol. 8, pp. 1169–1178. DOI:10.1039/c5nr06871a
9. Su L., Gan Y. X. *Advances in Thermoelectric Energy Conversion Nanocomposites*. In *Advances in Composite Materials for Medicine and Nanotechnology*. Intech. 2011, pp. 119–180. DOI: 10.5772/14868
10. Shevelkov A. V. *Russ. Chem. Rev.*, 2008, vol. 77, pp. 1–19. DOI: 10.1070/rc2008v077n01abeh003746
11. Tan G. J., Hao S.G., Zhao J., et al. *J. Am. Chem. Soc.*, 2017, vol. 139(18), pp. 6467–6473. DOI:10.1021/jacs.7b02399
12. Eremeev S. V., Landolt G., Menshchikova T. V., et al. *Nat. Commun.*, 2012, vol. 3, pp. 635. DOI: 10.1038/ncomms1638
13. Okuda T., Maegawa T., Ye M., et al. *Phys. Rev. Lett.*, 2013, vol. 111, pp. 206803–206808. DOI: 10.1103/physrevlett.111.206803
14. Niesner D., Otto S., Hermann V., et al. *Phys. Rev. B*, 2014, vol. 89, pp. 081404–081409. DOI: 10.1103/physrevb.89.081404
15. Viti L., Coquillat D., Politano A., et al. *Nano Lett.*, 2016, vol. 16, pp. 80–87. DOI: 10.1021/acs.nanolett.5b02901
16. Pesin D., MacDonald A. H. *Nature Mater*, 2012, vol. 11, pp. 409–416. DOI: 10.1038/nmat3305
17. Men'shov V. N., Tugushev V. V., Chulkov E. V. *JETP Lett.*, 2012, vol. 96, no. 7, pp. 445–451. DOI: 10.1134/s0021364012190113
18. Kuroda K., Ye M., Kimura A., et al. *Phys. Rev. Lett.*, 2010, vol. 105, pp. 146801-1–146801-4. DOI: 10.1103/physrevlett.105.146801
19. Singh B., Lin H., Prasad R., and Bansil A. *Phys. Rev. B*, 2016, vol. 93, pp. 085113–085120. DOI:10.1103/physrevb.93.085113
20. Ruan J., Jian S. K., Zhang D., et al. *Phys. Rev. Lett.*, 2016, vol. 115, pp. 226801-1–226801-4. DOI: 10.1103/PhysRevLett.115.226801
21. McGuire M. A., Reynolds T. K., DiSalvo F. J. *Chem. Mater*, 2005, vol. 17, pp. 2875–2885. DOI: 10.1021/cm050412c

22. Matsumoto H., Kurosaki K., Muta H., Yamanaka S. *J. Electr. Mat.*, 2009, vol. 38, no. 7, pp. 1350–1353. DOI: 10.1007/s11664-009-0664-z
23. Kurosaki K., Uneda H., Muta H., Yamanaka S. *J. Alloys Compd.*, 2005, vol. 395, no. 1–2, pp. 304–306. DOI: 10.1016/j.jallcom.2004.11.035
24. Das S., Peters J. A., Lin W. W., et al. *J. Phys. Chem. Lett.*, 2017, vol. 8, no. 7, pp. 1538–1544. DOI: 10.1021/acs.jpcclett.7b00336
25. Johnsen S., Liu Z. F., Peters J. A., et al. *J. Am. Chem. Soc.*, 2011, vol. 133, pp. 10030–10033. DOI: 10.1021/ja202540t
26. *Neorganicheskaya himiya: v 3 t. / T. 1: Fiziko-himicheskie osnovy neorganicheskoy himii* [Inorganic Chemistry: in 3 vol. / vol. 1: Physicochemical Basis of Inorganic Chemistry]. Ed. Tretyakov Yu. D. Moscow, Akademiya Publ., 2012, 240 p. (in Russ.)
27. Ioffe A. F. *Semiconductor Thermoelements and Thermoelectric Cooling*. Infosearch Limited, London, 1957.
28. Asadov M. M., Babanly M. B., and Kuliev A. A. *Izv. Akad. Nauk SSSR, Neorg. Mater.*, 1977, vol. 13, no. 8, pp. 1407–1410.
29. Okamoto H. *J. Phase Equilib*, 2000, vol. 21, no. 5, p. 501. DOI: 10.1361/105497100770339833
30. Bhan S, Shubert K. *J. Less. Common. Metals*, 1970, B.20, no. 3, pp. 229–235. DOI: 10.1016/0022-5088(70)90066-4
31. Schewe I., Böttcher P., Schnering H.G. *Z. Kristallogr.*, 1989, Bd188, pp. 287–298. DOI:10.1524/zkri.1989.188.3-4.287
32. Villars P., Prince A., Okamoto H. *Handbook of Ternary Alloy Phase Diagrams* (10 Volume Set). ASM International, 1995, 15000p.
33. Tomashyk V., Feychuk P., Shcherbak L. *Ternary Alloys Based on II–VI Semiconductor Compounds*. CRC Press, 2013, 560 p.
34. Babanly M. B., Chulkov E. V., Aliev Z. S., et al. *Russ. J. Inorg. Chem.*, 2017, vol. 62, no. 13, pp. 1703–1729. DOI: 10.1134/s0036023617130034
35. Matsumoto H., Kurosaki K., Muta H. and Yamanaka S. *Mater. Trans.*, 2009, vol. 50, no. 7, pp. 1582–1585. DOI: 10.2320/matertrans.e-m2009803
36. Tao X., Jund P., Viennois R., and Jean-Claude Tedenac *J. Phys. Chem. A*, 2011, vol. 115, pp.8761–8766. DOI: 10.1021/jp204592e
37. Wolfing B., Kloc C., Teubner J., Bucher E. *Phys. Rev. Lett.*, 2001, vol. 36, no. 19, pp. 4350–4353. DOI: 10.1103/physrevlett.86.4350
38. Yamanaka Sh., Kosuka A., Korosaki K. *J. Alloys Compd.*, 2003, vol. 352, pp. 275–278. DOI: 10.1016/s0925-8388(02)01114-3
39. Guo Q., Chan M., Kuropatwa B.A., et al. *Chem. Mater.*, 2013, vol. 25, no. 20, pp. 4097–4104. DOI: 10.1021/cm402593f
40. Kurosaki K., Kosuga A., Charoenphakdee A. et al. *Mater. Trans.*, 2008, vol. 49, no. 8, pp. 1728–1730. DOI: 10.2320/matertrans.e-mra2008815
41. Kosuga A., Kurosaki K., Muta H., Yamanaka S. *J. Appl. Phys.*, 2006, vol. 99, pp. 063705-1–063705-4. DOI: 10.1063/1.2181427
42. Kurosaki K., Uneda H., Muta H. and Yamanaka S. *J. Alloys Compd.*, 2004, vol. 376, pp. 43–48. DOI: 10.1016/j.jallcom.2004.01.018
43. Kurosaki K., Kosuga A., Muta H. and Yamanaka S. *Mater. Trans. JIM*, 2005, vol. 46, pp. 1502–1505. DOI: 10.2320/matertrans.46.1502
44. Jund P., Tao X., Viennois R. and Tédénac J-C. *Solid State Phen.*, 2011, vol. 172–174, pp. 985–989. DOI: 10.4028/www.scientific.net/ssp.172-174.985
45. Kuropatwa B. A., Assoud A., Kleinke H. *J. Alloys Compd.*, 2011, vol. 509, no. 24 pp. 6768–6772. DOI: 10.1016/j.jallcom.2011.03.182
46. Guo Q., Assoud A., Kleinke H. *Adv. Energy Mater.*, 2014, vol. 4, no. 14, pp. 1400348/1-8. DOI: 10.1002/aenm.201400348
47. Shah W. H., Khan W. M., Tajudin S., et al. *Chalcogenide Letters*, 2017, vol. 14, no. 5, pp. 187–193.
48. Guo Q., Chan M., Kuropatwa B. A., Kleinke H. *J. Appl. Phys.*, 2014, vol. 116, pp. 183702/1-9. DOI: 10.1063/1.4901460
49. Kuropatwa B. A., Guo Q., Assoud A., Kleinke H. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 2014, vol. 640, p. 774–780. DOI: 10.1002/zaac.201300577
50. Shah W. H., Khan A., Waqas M., Syed W. A. *Chalcogenide Letters*, 2017, vol. 14, no. 2, pp. 61–68.
51. Heinke F., Eisenburger L., Schlegel R., et al. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 2017, vol. 643, pp. 447–454. DOI: 10.1002/zaac.201600449
52. Bangarigadu-Sanasy S., Sankar C. R., Assoud A., Kleinke H. *Dalton Trans.*, 2011, vol. 40, pp. 862–867. DOI: 10.1039/c0dt01151g
53. Sankar C. R., Bangarigadu-Sanasy S., Kleinke H. *J. Electron. Mater.*, 2011, vol. 41, pp. 1662–1666. DOI: 10.1007/s11664-011-1846-z
54. Bangarigadu-Sanasy S., Sankar C. R., Schlender P., Kleinke H. *J. Alloys Compd.*, 2013, vol. 549, pp. 126–134. DOI: 10.1016/j.jallcom.2012.09.023
55. Guo Q., Kleinke H. *J. Alloys Compd.*, 2015, vol. 630, pp. 37–42. DOI: 10.1016/j.jallcom.2015.01.025
56. Bangarigadu-Sanasy S., Sankar C.R., Dube P.A., et al. *J. Alloys. Compd.*, 2014, vol. 589, pp. 389–392. DOI: 10.1016/j.jallcom.2013.11.229
57. Kurosaki K., Kosuga A., Goto K., et al. *Mater. Trans.*, 2006, vol. 47, pp. 1938–1940. DOI: 10.2320/matertrans.47.1938
58. Arpino K. E., Wallace D. C., Koohpayeh S. *Am. Phys. Soc. APS March Meeting*, Proceedings of the Meeting, March 18–22, 2013, Los Angeles, CA, abstract id. B13.0083.
59. Arpino K. E., Wallace D. C., Nie Y. F., et al. *Phys. Rev. Lett.*, 2014, vol. 112, pp. 017002-5. DOI: 10.1103/PhysRevLett.112.017002
60. Arpino K. E., Wasser B. D., and McQueen T. M. *APL Mat.*, 2015, vol. 3, no. 4, pp. 041507. DOI:

10.1063/1.4913392

61. Niu C., Dai Y., Huang B., et al. *Frühjahrstagung der Deutschen Physikalischen Gesellschaft*, 30 Mar 2014 – 4 Apr 2014, Dresden, Germany, [FZJ-2014-01899].
62. Isaeva A., Doert Th., Autes G., Yazyev O.V. “*New Trends in Topological Insulators (NTTI2015)*”, 6–10 July 2015, Donostia – San Sebastian, Spain, p. 93.
63. Wang J., Liu Y., Jin K-H., et al. *Topological Dirac-Nodal-Sphere Semimetal*. arXiv: 1803.05235 [cond-mat.mes-hall].
64. Dughaish Z. H., Mohamed S. H. *Indian J. Phys.*, 2013, vol. 87, no. 8, pp. 741–746. DOI: 10.1007/s12648-013-0308-2
65. Malakhovskaya-Rosokha T. A., Filep M. J., Sabov M. Y., Barchiy I. E. *J. Mater. Sci.: Mater. Electr.*, 2013, vol. 24, no. 7, pp. 2410–2413. DOI: 10.1007/s10854-013-1110-9
66. Plucinski K. J., Sabov M., Fedorchuk A. O., et al. *Opt. Quant. Electron.*, 2015, vol. 47, pp. 185–192. DOI: 10.1007/s11082-014-9899-x
67. Barchiy I. E., Sabov M., El-Naggar A. M., et al. *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.*, 2016, vol. 27, pp. 3901–3905. DOI: 10.1007/s10854-015-4240-4
68. Piasecki M., Brik M. G., Kityk I. V., et al. “*European Conference on Lasers and Electro-Optics and European Quantum Electronics Conference (Optical Society of America)*”, 25–29 June 2017, Munich, Germany, paper CE_P_6.
69. Piasecki M., Brik M. G., Barchiy I. E., et al. *J. Alloys Compd.*, 2017, vol. 710, pp. 600–607. DOI: 10.1016/j.jallcom.2017.03.280
70. Reshak A. H., Alahmed Z. A., Barchiy I. E., et al. *RSC Adv.*, 2015, vol. 5, pp. 102173–102181. DOI: 10.1039/c5ra20956k
71. Böttcher P., Doert Th., Druska Ch., Brandmüller S. *J. Alloys Compd.*, 1997, vol. 246, pp. 209–215. DOI: 10.1016/s0925-8388(96)02455-3
72. Voroshilov Yu. V., Gurzan M. I., Kish Z. Z., Lada L. V. *Inorg. Mater.*, 1988, vol. 24, no. 9, pp. 1256–1269.
73. Wacker K. *Z. Kristallogr. Supplement Issue*, 1991, vol. 3, pp. 281.
74. Doert T., Böttcher P. *Z. Kristallogr.*, 1994, vol. 209, p. 95. DOI: 10.1524/zkri.1994.209.1.96
75. Guo L. B., Ye L., Wang Y. X., Yang J. M., Yan Y. L., Ren F. *Z. J. Appl. Phys.*, 2015, vol. 118, pp. 235703-1–235703-6. DOI: 10.1063/1.4938058
76. Imamaliyeva S. Z., Sadygov F. M., and Babanly M. B. *Inorg. Mater.*, 2008, vol. 44, no. 9, pp. 935–938. DOI: 10.1134/s0020168508090070
77. Babanly M. B., Imamaliyeva S. Z., Babanly D. M., and Sadygov F. M. *Azerb. Chem. J.*, 2009, no. 2, pp. 122–125.
78. Babanly M. B., Imamaliyeva S. Z., Sadygov F. M. *Baku Univ. News. Ser. of Nature Study*, 2009, no. 4, pp. 5–10.
79. Babanly M. B., Imamaliyeva S. Z., Sadygov F. M. *Chem. Problems*, 2009, no. 1, pp. 171–174.
80. Bradtmüller S., Böttcher P. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 1993, vol. 619, pp. 1155–1160. DOI: 10.1002/zaac.19936190702
81. Bradtmüller S., Böttcher P. *Z. Kristallogr.*, 1994, vol. 209, no. 1, p. 97. DOI: 10.1524/zkri.1994.209.1.97
82. Bradtmüller S., Böttcher P. *Z. Kristallogr.*, 1994, vol. 209, no. 1, p. 75. DOI: 10.1524/zkri.1994.209.1.75.
83. Blachnik R., Dreibach H. A. *J. Solid State Chem.*, 1984, vol. 52, pp. 53–60. DOI: 10.1016/0022-4596(84)90197-x
84. Doert Th, Asmuth R, Böttcher P. *J. Alloys Compd.*, 1994, vol. 290, pp. 151–157. DOI: 10.1016/0925-8388(94)91090-1
85. Babanly D. M., Chiragov M. I., Babanly M. B. *Chem. Problems.*, 2005, no. 2, pp. 149–151.
86. Babanly D. M., Aliev Z. S., Dhafarly F. Ya., Babanly M. B. *Russ. J. Inorg. Chem.*, 2011, vol. 56, no. 3, pp. 442–449. DOI: 10.1134/s0036023611030065
87. Babanly D. M., Babanly M. B. *Russ. J. Inorg. Chem.*, 2010, vol. 55, no. 10, pp. 1620–1629. DOI: 10.1134/s0036023610100219
88. Babanly D. M., Aliev Z. S., Imamaliyeva S. Z., et al. *J. Alloys Compd.*, 2016, vol. 688, pp. 997–1005. DOI: 10.1016/j.jallcom.2016.06.054
89. Barchiy I. E., Lazarev V. B., Peresh E. Y., et al. *Inorg. Mater.*, 1988, vol. 24, no. 11, pp. 1791–1795.
90. Bradtmüller S, Kremer R. K., Böttcher P. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 1994, vol. 620, no. 6, pp. 1073–1080. DOI: 10.1002/zaac.19946200621
91. Malakhovskaya T. O., Sabov M. Yu., Peresh E. Yu., et al. *Chem. Met. Alloys*, 2009, vol. 2, pp. 15–17.
92. Zlomanov V. P. *Russ. J. Inorg. Chem.*, 2010, vol. 55, no. 11, pp. 1740–1753. DOI: 10.1134/s0036023610110112
93. Afinogenov Yu. P., Goncharov E. G., Semenova G. V., Zlomanov V. P. *Fiziko-himicheskij analiz mnogokomponentnyh sistem* [Physical and Chemical Analysis of Multicomponent Systems]. Moscow, MFTIB Publ., 2006, 332 p. (in Russ.)
94. Zlomanov V. P., Khoviv A. M. and Zavrazhnov A. Yu. *Physicochemical Analysis and Synthesis of Nonstoichiometric Solids*. In: InTech. Materials Science – Advanced Topics 2013, pp. 103–128.
95. Gottstein G. *Physical Foundations of Materials Science*. Springer, 2004, XIV, 502 p.
96. Bhat H. L. *Introduction to Crystal Growth: Principles and Practice*. CRC Press, 2014, 346 p.
97. Knotko A. V., Presnyakov I. A., Tretyakov Yu. D. *Himiya tverdogo tela* [Chemistry of a Solid State]. Moscow, Akademiya Publ., 2006, 310 p. (in Russ.)
98. Imamaliyeva S. Z., Gasanly T. M., Zlomanov V. P., Babanly M. B. *Inorg. Mater.*, 2017, vol. 53, no. 7, pp. 685–689. DOI: 10.1134/s0020168517070093
99. Imamaliyeva S. Z., Sadygov F. M., Babanly M. B. *Russ. J. Inorg. Chem.*, 2018, vol. 63, no. 2, pp. 262–269. DOI: 10.1134/s0036023618020079
100. Imamaliyeva S. Z., Mekhdiyeva I. F., Amirasla-

- nov I. R., Babanly M. B. *J. Phase Equilib.*, 2017, vol. 38, no. 5, pp. 764–770. DOI: 10.1007/s11669-017-0564-5
101. Imamaliyeva S. Z., Gasymov V. A., Babanly M. B. *The Chemist*, 2017, vol. 90, no. 1, pp. 1–6.
102. Imamaliyeva S. Z., Mashadiyeva L. F., Zlomanov V. P., Babanly M. B. *Inorg. Mater.*, 2015, vol. 51, no. 12, pp. 1237–1242. DOI: 10.1134/s0020168515110035
103. Babanly M. B., Tedenac J.-C., Imamaliyeva S. Z., Guseynov F. N., Dashdieva G. B. *J. Alloys Compd.*, 2010, vol. 491, pp. 230–236. DOI: 10.1016/j.jallcom.2009.08.157
104. Imamaliyeva S. Z., Guseynov F. N., Babanly M. B. *Transaction of Azerb. Techn. Univ.*, 2009, vol. 32, no. 4, pp. 61–64.
105. Imamaliyeva S. Z., Guseynov F. N., Babanly M. B. *Chem. Problems*, 2008, no. 4, pp. 640–646.
106. Imamaliyeva S. Z., Mekhdiyeva I. F., Gasymov V. A., Babanly M. B. *Mater. Res.*, 2017, vol. 20, no. 4, pp. 1057–1062. DOI: 10.1590/1980-5373-mr-2016-0894
107. Imamaliyeva S. Z., Gasanly T. M., Gasymov V. A., Babanly M. B. *Acta Chimica Slovenica*, 2017, vol. 64, pp. 221–226. DOI: 10.17344/acsi.2017.3207
108. Imamaliyeva S. Z., Gasanly T. M., Zlomanov V. P., et al. *Inorg. Mater.*, 2017, vol. 53, no. 7, pp. 685–689. DOI: 10.1134/s0020168517070093
109. Imamaliyeva S. Z., Gasanly T. M., Amiraslanov I. R., Babanly M. B. *Chem. Chem. Technol.*, 2017, vol. 11, no. 4, pp. 415–419. DOI: 10.23939/chcht11.04.415
110. Imamaliyeva S. Z., Alakbarzade G. I., Mahmudova M. A., et al. *Acta Chem. Slovenica*, 2018, vol. 65, no. 2, pp. 365–371. DOI: 10.17344/acsi.2017.4053
111. Imamaliyeva S. Z., Alakbarzade G. I., Gasymov V. A., Babanly M. B. *Mater. Res.*, 2018, vol. 21, no. 4, pp. e20180189. DOI: <http://dx.doi.org/10.1590/1980-5373-MR-2018-0189>
112. Alakbarzade G. I., Babanly D. M., Imamaliyeva S. Z. *Condensed Matter and Interphases*, 2017, vol. 19, no. 4, pp. 474–478. Available at: <https://journals.vsu.ru/kcmf/article/view/225/5>
113. Imamaliyeva S. Z., Gasanly T. M., Gasymov V. A., Babanly M. B. *Chem. Problems*, 2017, no. 3, pp. 241–247.
114. Voronin G. F. *Osnovy termodinamiki* [Basics of Thermodynamics]. Moscow, Moscow University Publ. House, 1987, 192 p. (in Russ.)
115. Vasilyev V. P., Minaev V. S., Batyunya L. P. *Chalcogenide Letters*, 2013, vol. 10, no. 11, pp. 485–507.
116. Vassiliev V. P., Nikoliskaja A. V., Gerasimov Ya. I. *Russ. J. Phys. Chem.*, 1971, vol. 45, no. 8, pp. 2061–2064.
117. Vasiliev V. P., Nikol'skaya A. V., Chernyshev V. V., Gerasimov Ya. I. *Inorg. Mater.*, 1968, vol. 4, no. 7, pp. 1040–1047.
118. *Database of Thermal Constants of Substances*. Digital version, in: V. S. Iorish, V. S. Yungman, (Eds.), 2006. Available at: <http://www.chem.msu.ru/cgi-bin/tkv.pl>
119. Kubaschewski O., Alcock C. B., Spenser P. J. *Materials Thermochemistry*. Oxford, Pergamon, 1993, 350 p.
120. Jafarov Ya. I., Imamaliyeva S. Z., Babayev A. K., Babanly M. B. *Azerb. Chem. J.*, 2013, no. 4, pp. 75–79.
121. Babanly M. B., Akhmadyar A., Kuliyeu A. A. *Russ. J. Phys. Chem.*, 1985, vol. 59, no. 3, pp. 676–678.
122. Babanly D. M., Mashadiyeva L. F., Zlomanov V. P. *Inorg. Materilas*, 2014, vol. 50, no. 8, pp. 780–785. DOI: 10.1134/s0020168514080020
123. Babanly D. M. *Inorg. Materials*, 2011, vol. 47, pp. 583–587. DOI: 10.1134/s002016851106001x
124. Babanly M. B., Yusibov Yu. A. *Elektrokhimicheskie metody v termodinamike neorganicheskikh system* [Electrochemical Methods in Thermodynamics of Inorganic Systems]. Baku, Elm. Publ., 2011, 306 p.
125. Imamaliyeva S. Z., Babanly D. M., Gasanly T. M., Tagiev D. B., Babanly M. B. *Russ. J. Phys. Chem.*, 2018, vol. 92, no. 11, pp. 2111–2117. DOI: 10.1134/S0036024418110158
126. Babanly N. B., Salimov Z. E., Akhmedov M. M., Babanly M. B. *Russ. J. Electrochem.*, 2012, vol. 48, no. 1, pp. 68–73. DOI: 10.1134/s1023193512010041
127. Babanly D. M., Yusibov Yu. A., Babanly M. B. *Russ. J. Inorg. Chem.*, 2007, vol. 52, no. 5, pp. 761–767. DOI: 10.1134/s0036023607050178
128. Babanly D. M., Yusibov Yu. A., Babanly M. B. *Russ. J. Inorg. Chem.*, 2007, vol. 52, no. 5, pp. 753–760. DOI: 10.1134/s0036023607050166
129. Babanly D. M., Amiraslanov I. R., Shevelkov A. V., Tagiyev D. B. *J. Alloys Compd.*, 2015, vol. 644, pp. 106–112. DOI: 10.1016/j.jallcom.2015.04.177
130. Babanly D. M., Babanly I. M., Imamaliyeva S. Z., et al. *J. Alloys Compd.*, 2014, vol. 590, pp. 68–74. DOI: 10.1016/j.jallcom.2013.11.223
131. Alekperova T. M., Amiraslanov I. R., Babanly M. B. *Chem. Problems.*, 2015, no. 4, pp. 376–381.

Имамалиева Самира Закиргызы – д. ф. х. н., с. н. с., Институт Катализа и неорганической химии, НАН Азербайджана; тел.: (+994) 505368127, e-mail: samira9597a@gmail.com

Samira Z. Imamaliyeva – PhD (Chem.), Assistance Professor, Institute of Catalysis and Inorganic Chemistry, Azerbaijan National Academy of Sciences; (+994) 505368127, e-mail: samira9597a@gmail.com