

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ
НЕОРГАНИЧЕСКИХ СИСТЕМ

УДК 544.31:546.6'24

ТВЕРДОФАЗНЫЕ РАВНОВЕСИЯ В СИСТЕМЕ $Tl_2Te-Tl_2Te_3-TlErTe_2$
И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СОЕДИНЕНИЙ Tl_9ErTe_6 И $TlErTe_2$

© 2020 г. С. З. Имамалиева^{a, *}, И. Ф. Мехдиева^a, Д. М. Бабанлы^{a, b},
В. П. Зломанов^c, Д. Б. Тагиев^a, М. Б. Бабанлы^{a, d}

^aИнститут катализа и неорганической химии НАН Азербайджана,
пр-т Г. Джавида, 113, Баку, Аз-1143 Азербайджан

^bАзербайджанский государственный университет нефти и промышленности,
пр-т Азадлыг, 16/21, Баку, Аз-1010 Азербайджан

^cМосковский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Ленинские горы, 1, Москва, 119991 Россия

^dБакинский государственный университет, ул. З. Халилова, 23, Баку, Аз-1148 Азербайджан

*e-mail: samira9597a@gmail.com

Поступила в редакцию 27.05.2020 г.

После доработки 24.06.2020 г.

Принята к публикации 26.06.2020 г.

Методами электродвижущих сил и рентгенофазового анализа изучена тройная система $Tl-Er-Te$ в области составов $Tl_2Te-Tl_2Te_3-TlErTe_2$. Из результатов измерений электродвижущих сил определены парциальные термодинамические функции $ErTe$ и Er в сплавах. На основании построенной диаграммы твердофазных равновесий составлены потенциалообразующие реакции, ответственные за указанные парциальные молярные величины, и рассчитаны стандартные термодинамические функции образования и стандартные энтропии соединений Tl_9ErTe_6 и $TlErTe_2$.

Ключевые слова: система $Tl-Er-Te$, теллуриды таллия-эрбия, Tl_9ErTe_6 , $TlErTe_2$, метод электродвижущих сил, термодинамические функции

DOI: 10.31857/S0044457X20110069

ВВЕДЕНИЕ

Благодаря уникальным физическим свойствам бинарные и сложные халькогениды металлов являются ценными функциональными материалами, которые нашли широкое применение или считаются перспективными в различных областях современной техники [1–6].

Сложные халькогениды на основе таллия, несмотря на его токсичность, привлекают внимание исследователей как топологические изоляторы [7–9], вейлевские полуметаллы [10, 11], термоэлектрические материалы [12, 13], а также детекторы фото-, γ - и рентгеновского излучения [14–17]. Введение в кристаллическую решетку этих соединений атомов d - и f -элементов может привести к улучшению их свойств, а также придать им дополнительную функциональность, например магнитные свойства [18–23].

В [24, 25] был получен новый класс соединений – теллуриды таллия-РЗЭ типа Tl_9LnTe_6 , являющиеся тройными структурными аналогами субтеллурида Tl_5Te_3 . Эти соединения дополняют обширный класс тройных соединений с общими формулами Tl_9AX_6 и Tl_4BX_3 ($A = Sb, Bi, Au, In; B =$

$= Sn, Pb, Mo, Cu; X = Se, Te$) [25]. Указанные соединения являются термоэлектриками с anomalously низкой теплопроводностью, а некоторые из них проявляют оптические и магнитные свойства [14, 15, 20–23, 26–28].

Другой тип сложных халькогенидов таллия с общей формулой $TlBX_2$ ($B = Sb, Bi, In, Ag, PЗЭ; X = S, Se, Te$) также проявляет интересные функциональные свойства [9–11, 29–31].

Согласно данным [20–23, 32], Tl_9LnTe_6 и $TlLnTe_2$ представляют интерес как материалы, сочетающие термоэлектрические и магнитные свойства.

Разработка и оптимизация процессов получения новых сложных халькогенидных материалов базируется на данных по фазовым равновесиям и термодинамическим характеристикам соответствующих систем [33–37].

Изучение фазовых диаграмм некоторых систем типа $Tl-Ln-Te$ в области $Tl_5Te_3-Tl_2Te-Tl_9LnTe_6$ ($Ln = Gd, Tb, Sm$) показало, что соединения типа Tl_9LnTe_6 являются фазами переменного состава с широкой областью гомогенности [38–42].

Несмотря на перспективность соединений типов Tl_9LnTe_6 и $TlLnX_2$ как функциональных мате-

риалов, их термодинамические свойства практически не изучены, только в работе [43] представлены результаты термодинамического исследования соединений Ti_9GdTe_6 и TiGdTe_2 методом электродвижущих сил (ЭДС).

Настоящая работа посвящена изучению термодинамических свойств Ti_9ErTe_6 и TiErTe_2 методом ЭДС с глицериновым электролитом, кото-

рый успешно применяется при исследовании халькогенидных систем [44, 45].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для проведения термодинамических исследований были составлены концентрационные цепи типа



и измерены их ЭДС в интервале температур 300–450 К.

В цепях типа (1) в качестве электролита был использован глицериновый раствор KCl с небольшим (1%) добавлением хлорида эрбия ErCl_3 . Поскольку отсутствие влаги и кислорода является необходимым требованием к электролиту, глицерин марки “ч. д. а.” тщательно обезвоживали и обезгаживали откачкой при температуре ~450 К. Были использованы безводные KCl и ErCl_3 .

В качестве левого электрода использовали ErTe с незначительным (0.5 ат. %) избытком теллура. Использование в качестве левого электрода металлического эрбия привело к высоким значениям ЭДС (~1000 мВ) с большим разбросом, и их нельзя было принимать за равновесные, так как по предварительным термодинамическим расчетам, они были значительно ниже ожидаемых. Правыми электродами служили равновесные сплавы из различных фазовых областей подсистемы $\text{Ti}_2\text{Te}-\text{Ti}_2\text{Te}_3-\text{TiErTe}_2$. Синтез сплавов-правых электродов проводили сплавлением элементарных компонентов высокой степени чистоты в условиях вакуума по методике, описанной в [43]. Методики приготовления электродов и сборки электрохимической ячейки подробно приведены в [44, 45].

Для выбора составов электрод-сплавов вначале нами методом РФА был определен характер твердофазных равновесий в системе $\text{Ti}_2\text{Te}-\text{Ti}_2\text{Te}_3-\text{TiErTe}_2$. Данные по фазовым равновесиям в области составов $\text{Ti}_2\text{Te}-\text{Ti}_5\text{Te}_3-\text{Ti}_9\text{ErTe}_6$ заимствованы из [42]. Картина твердофазных равновесий в области составов $\text{Ti}_5\text{Te}_3-\text{Ti}_9\text{ErTe}_6-\text{TiErTe}_2-\text{Ti}_2\text{Te}_3$ установлена на основании анализа порошковых дифрактограмм ряда синтезированных и отожженных сплавов. На рис. 1 приведены порошковые дифрактограммы некоторых синтезированных образцов. Как видно на рис. 1а, δ -фаза на основе Ti_9ErTe_6 находится в коннодной связи с TiTe , образуя широкую двухфазную область $\text{TiTe} + \delta$. Результаты РФА показали также наличие в системе трехфазных областей $\text{Ti}_2\text{Te}_3-\text{TiTe}-\text{TiErTe}_2$ и $\text{TiTe}-\text{Ti}_9\text{ErTe}_6-\text{TiErTe}_2$ (рис. 1б, 1в). На основании вышеизложенного, а также данных работы

[42] была построена диаграмма твердофазных равновесий для подсистемы $\text{Ti}_2\text{Te}-\text{Ti}_2\text{Te}_3-\text{TiErTe}_2$ (рис. 2). Для определения термодинамических функций тройных соединений Ti_9ErTe_6 и TiErTe_2 могут быть использованы измерения ЭДС в указанных трехфазных областях.

ЭДС измеряли с помощью цифрового вольтметра Keithley Model 193 с входным сопротивлением 10^{14} Ом и точностью ± 0.1 мВ. Температуру электрохимической ячейки измеряли хромель-алюмелевыми термопарами и ртутным термометром с точностью ± 0.5 К.

Первые равновесные значения ЭДС были получены после выдержки электрохимической ячейки при ~350 К в течение 40–60 ч, а последующие — через каждые 3–4 ч после установления определенной температуры. Значения ЭДС, которые не отличались друг от друга при повторных измерениях при данной температуре более чем на 0.2 мВ независимо от направления изменения температуры, были приняты нами за равновесные.

Обратимость составленных концентрационных цепей контролировали постоянством масс и фазовых составов электродов.

Полученные экспериментальные данные, т.е. пары значений ЭДС и температуры были обработаны методом наименьших квадратов с использованием компьютерной программы Microsoft Office Excel 2003.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты измерений ЭДС собранных концентрационных цепей типа (1) находились в полном соответствии с диаграммой твердофазных равновесий системы $\text{Ti}_2\text{Te}-\text{Ti}_2\text{Te}_3-\text{TiErTe}_2$ (рис. 2). При определенной температуре значение ЭДС в трехфазных областях $\text{TiTe}-\text{Ti}_2\text{Te}_3-\text{TiErTe}_2$ и $\text{TiTe}-\text{Ti}_9\text{ErTe}_6-\text{TiErTe}_2$ имело постоянное значение независимо от общего состава сплавов и скачкообразно менялось при переходе из одной фазы в другую.

Кроме того, результаты измерений показали, что помимо воспроизводимости численные значения ЭДС увеличиваются в лучевых направлениях от угла Er концентрационного треугольника

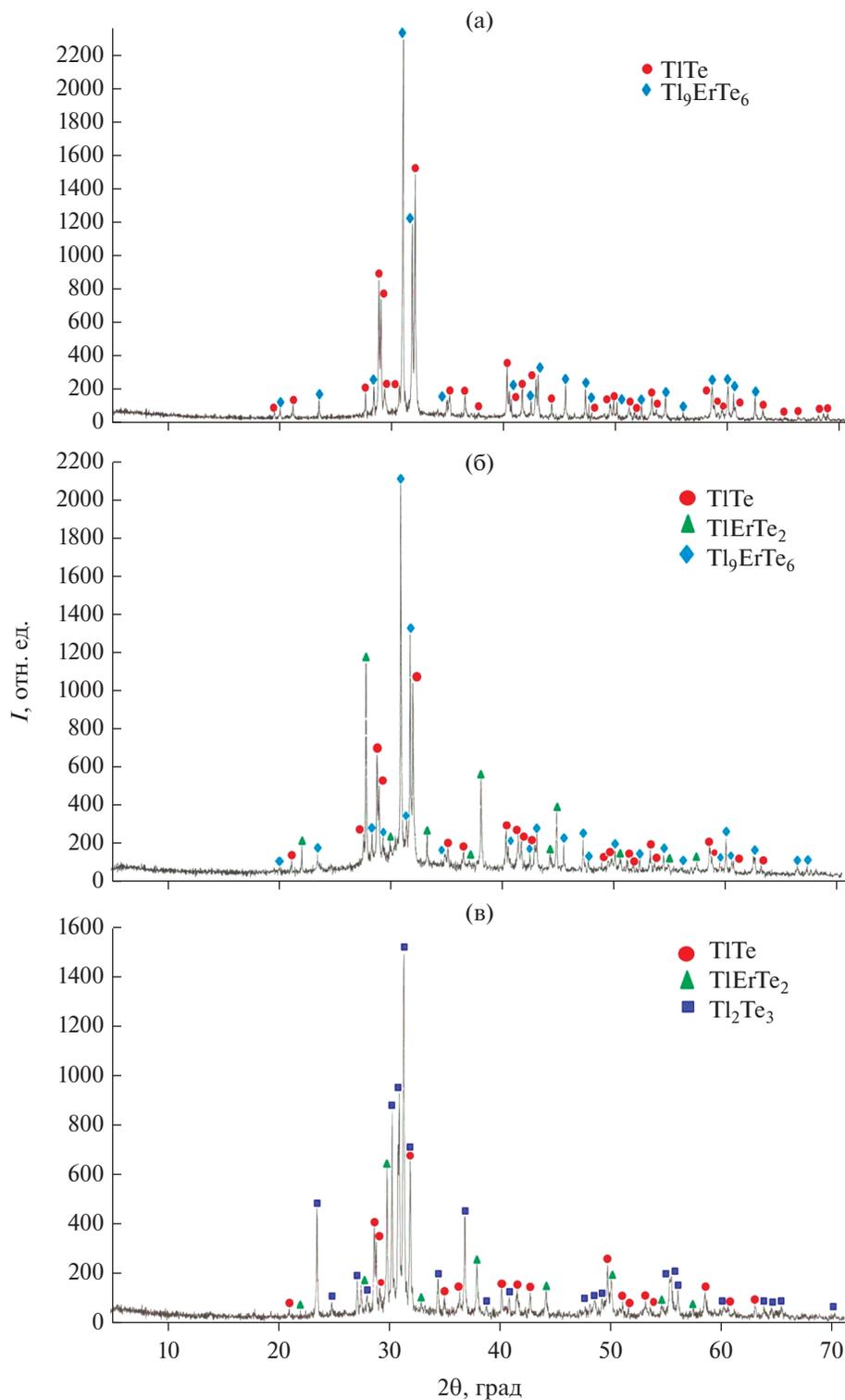


Рис. 1. Порошковые дифрактограммы сплавов из фазовых областей $\text{TlTe}-\text{Tl}_9\text{ErTe}_6$ (а), $\text{TlTe}-\text{Tl}_9\text{ErTe}_6-\text{TlErTe}_2$ (б) и $\text{Tl}_2\text{Te}_3-\text{TlTe}-\text{TlErTe}_2$ (в).

$\text{Tl}-\text{Er}-\text{Te}$, что находится в соответствии с известным термодинамическим положением [44, 45].

Анализ полученных результатов показал линейную зависимость значений ЭДС от темпера-

туры для фазовых областей $\text{TlTe}-\text{Tl}_2\text{Te}_3-\text{TlErTe}_2$ и $\text{TlTe}-\text{Tl}_9\text{ErTe}_6-\text{TlErTe}_2$ (рис. 3). Это указывает на неизменность составов сосуществующих фаз в температурном интервале измерений ЭДС и

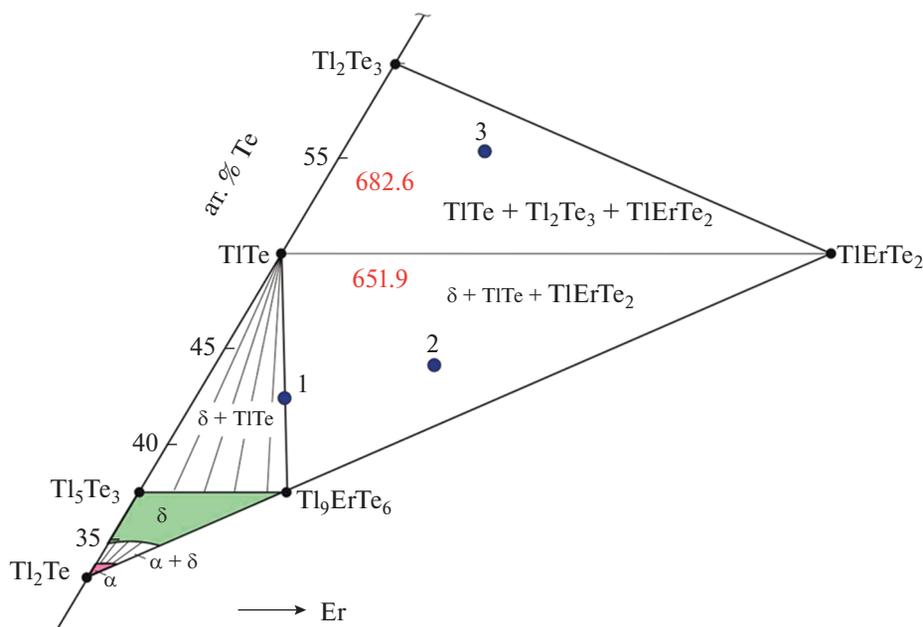


Рис. 2. Диаграмма твердофазных равновесий подсистемы $\text{Ti}_2\text{Te}-\text{Ti}_2\text{Te}_3-\text{TiErTe}_2$. Кружками указаны составы сплавов, дифрактограммы которых приведены на рис. 1, цифрами – значения ЭДС (мВ) цепей типа (1) в трехфазных областях.

позволяет провести термодинамические расчеты [44, 45].

Исходные данные (T_i , K и E_i , мВ), а также ход расчетов для трехфазной области $\text{TiTe}-\text{Ti}_2\text{Te}_3-\text{TiErTe}_2$ приведены в табл. 1. Полученные линейные уравнения приведены в табл. 2 в рекомендованном в [46] виде:

$$E = a + bT \pm 2 \left[\frac{\delta_E^2}{n} + \delta_b^2(T - \bar{T})^2 \right]^{1/2}. \quad (2)$$

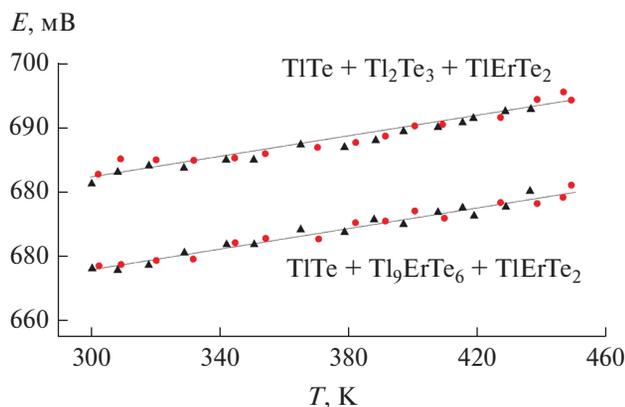


Рис. 3. Температурные зависимости ЭДС цепей типа (1) для сплавов из фазовых областей $\text{TiTe}-\text{Ti}_2\text{Te}_3-\text{TiErTe}_2$ и $\text{TiTe}-\text{Ti}_9\text{ErTe}_6-\text{TiErTe}_2$. Черные и красные символы – два электрод-сплава с различными составами в данной фазовой области.

В уравнении (2) a и b – коэффициенты, n – число пар значений E и T ; \bar{T} – средняя температура, K ; t – критерий Стьюдента, δ_E^2 и δ_b^2 – дисперсии отдельных значений ЭДС и постоянной b . Учитывая, что количество экспериментальных точек $n = 30$, а доверительный уровень равен 95%, критерий Стьюдента $t \leq 2$.

Из полученных уравнений (табл. 2) по известным соотношениям [43]:

$$\Delta \bar{G}_i = -zFE, \quad (3)$$

$$\Delta \bar{S}_i = zF \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_p = zFb, \quad (4)$$

$$\Delta \bar{H}_i = -zF \left[E - T \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_p \right] = -zFa \quad (5)$$

рассчитаны парциальные молярные свободная энергия Гиббса, энтальпия и энтропия теллурида эрбия в сплавах (табл. 3). Данные величины представляют собой разность соответствующих парциальных молярных функций эрбия для левого и правого электродов цепей типа (1). Например, для трехфазных сплавов $\text{Ti}_2\text{Te}_3 + \text{TiTe} + \text{TiErTe}_2$

$$\Delta \bar{G}_{\text{ErTe}}(\text{в сплаве}) = \Delta \bar{G}_{\text{Er}}(\text{в сплаве}) - \Delta \bar{G}_{\text{Er}}(\text{в ErTe}),$$

тогда

$$\begin{aligned} \Delta \bar{G}_{\text{Er}}(\text{в сплаве}) &= \\ &= \Delta \bar{G}_{\text{ErTe}}(\text{в сплаве}) + \Delta \bar{G}_{\text{Er}}(\text{в ErTe}). \end{aligned} \quad (6)$$

Поэтому расчет парциальных термодинамических функций эрбия в вышеуказанных трехфазных

Таблица 1. Данные компьютерной обработки результатов измерений ЭДС для образцов из трехфазной области $\text{Pt}_2\text{Te}_3 + \text{PtTe} + \text{PtErTe}_2$ системы $\text{Pt}-\text{Er}-\text{Te}$

T_i , К	E_i , мВ	$T_i - \bar{T}$	$E_i(T_i - \bar{T})$	$(T_i - \bar{T})^2$	\bar{E}	$E_i - \bar{E}$	$(E_i - \bar{E})^2$
300.1	682.5	-75.57	-51576.53	5710.82	682.57	-0.07	0.00
302.9	683.0	-72.77	-49701.91	5295.47	682.78	0.22	0.05
308.4	683.4	-67.27	-45972.32	4525.25	683.21	0.19	0.04
309.5	685.3	-66.17	-45346.30	4378.47	683.29	2.01	4.04
318.1	684.6	-57.57	-39412.42	3314.30	683.95	0.65	0.42
320.3	684.9	-55.37	-37922.91	3065.84	684.12	0.78	0.61
329.4	684.2	-46.27	-31657.93	2140.91	684.82	-0.62	0.38
332.8	684.9	-42.87	-29361.66	1837.84	685.08	-0.18	0.03
342.3	685.2	-33.37	-22865.12	1113.56	685.81	-0.61	0.37
344.6	685.5	-31.07	-21298.49	965.34	685.98	-0.48	0.23
351.4	686.1	-24.27	-16651.65	589.03	686.50	-0.40	0.16
354.7	688.1	-20.97	-14429.46	439.74	686.76	1.34	1.80
365.3	687.5	-10.37	-7129.37	107.54	687.57	-0.07	0.01
370.3	687.0	-5.37	-3689.19	28.84	687.95	-0.95	0.91
379.4	687.6	3.73	2564.75	13.91	688.65	-1.05	1.11
381.3	688.1	5.63	3874.00	31.70	688.80	-0.70	0.49
389.3	688.3	13.63	9381.53	185.78	689.41	-1.11	1.24
391.6	688.8	15.93	10972.58	253.76	689.59	-0.79	0.62
397.9	689.2	22.23	15320.92	494.17	690.07	-0.87	0.76
400.2	690.7	24.53	16942.87	601.72	690.25	0.45	0.20
408	690.0	32.33	22307.70	1045.23	690.85	-0.85	0.72
409.4	690.5	33.73	23290.57	1137.71	690.95	-0.45	0.21
417.3	691.1	41.63	28770.49	1733.06	690.95	0.15	0.02
419.3	691.7	43.63	30178.87	1903.58	691.71	-0.01	0.00
427.4	692.1	51.73	35802.33	2675.99	692.34	-0.24	0.06
428.2	692.5	52.53	36377.03	2759.40	692.40	0.10	0.01
437.3	692.8	61.63	42697.26	3798.26	693.09	-0.29	0.09
439	694.2	63.33	43963.69	4010.69	693.23	0.97	0.95
446.4	696.7	70.73	49277.59	5002.73	693.79	2.91	8.45
448	694.5	72.33	50233.19	5231.63	693.92	0.58	0.34
$\bar{T} = 375.67$	$\bar{E} = 688.4$						

Таблица 2. Температурные зависимости ЭДС цепей типа (1) для сплавов системы $\text{Pt}-\text{Er}-\text{Te}$ в интервале температур 300–440 К

№	Фазовая область	E , мВ = $a + bT \pm 2[S_E^2/n + S_b^2(T - \bar{T})]^{1/2}$
1	$\text{Pt}_2\text{Te}_3 + \text{PtTe} + \text{PtErTe}_2$	$659.6 + 0.0767T \pm 2\left[\frac{0.87}{30} + 1.4 \times 10^{-5}(T - 375.7)\right]^{1/2}$
2	$\text{PtTe} + \text{Pt}_9\text{ErTe}_6 + \text{PtErTe}_2$	$634.4 + 0.0583T \pm 2\left[\frac{0.96}{30} + 1.5 \times 10^{-5}(T - 375.7)\right]^{1/2}$

Таблица 3. Парциальные термодинамические функции ErTe в сплавах $\text{Pb}-\text{Er}-\text{Te}$ при 298 К

Фазовая область	$-\overline{\Delta G}_{\text{ErTe}}$	$-\overline{\Delta H}_{\text{ErTe}}$	$\overline{\Delta S}_{\text{ErTe}}$, Дж/(моль К)
	кДж/моль		
$\text{Pb}_2\text{Te}_3 + \text{PbTe} + \text{PbErTe}_2$	197.53 ± 0.19	190.91 ± 0.81	22.21 ± 2.13
$\text{PbTe} + \text{Pb}_9\text{ErTe}_6 + \text{PbErTe}_2$	188.28 ± 0.20	183.63 ± 0.85	16.88 ± 2.25

Таблица 4. Парциальные термодинамические функции Er в сплавах системы $\text{Pb}-\text{Er}-\text{Te}$ при 298 К

Фазовая область	$-\overline{\Delta G}_{\text{Er}}$	$-\overline{\Delta H}_{\text{Er}}$	$\overline{\Delta S}_{\text{Er}}$
	кДж/моль		Дж/(моль К)
$\text{Pb}_2\text{Te}_3 + \text{PbTe} + \text{PbErTe}_2$	473.9 ± 0.4	474.5 ± 1.5	-2.0 ± 2.8
$\text{PbTe} + \text{Pb}_9\text{ErTe}_6 + \text{PbErTe}_2$	464.6 ± 0.4	467.3 ± 1.5	8.7 ± 3.0

Таблица 5. Стандартные интегральные термодинамические функции тройных соединений системы $\text{Pb}-\text{Er}-\text{Te}$

Соединение	$-\Delta_f G^0$ (298 К)	$-\Delta_f H^0$ (298 К)	S^0 (298 К), Дж/(моль К)
	кДж/моль		
PbTe [49]	44.5 ± 0.4	44.9 ± 0.5	115.9 ± 1.5
Pb_2Te_3 [49]	90.8 ± 0.8	90.0 ± 1.0	279.7 ± 3.3
Pb_9ErTe_6	828.8 ± 11.2	833.8 ± 27.0	1013 ± 5
PbErTe_2	521.2 ± 1.6	520.9 ± 3.0	235 ± 6.0

областях проводили суммированием данных табл. 3 с соответствующими парциальными молярными функциями Er в ErTe , заимствованными из работы [47]: $\overline{\Delta G}_{\text{Er}} = -276.36 \pm 0.12$ кДж/моль, $\overline{\Delta H}_{\text{Er}} = -283.59 \pm 0.60$ кДж/моль, $\overline{\Delta S}_{\text{Er}} = -24.25 \pm 0.66$ Дж/(моль К). Результаты приведены в табл. 4.

Стандартные интегральные термодинамические функции соединений PbErTe_2 и Pb_9ErTe_6 были рассчитаны методом потенциалообразующих реакций. Согласно диаграмме твердофазных равновесий (рис. 2), значения парциальных молярных функций эрбия в трехфазных областях $\text{Pb}_2\text{Te}_3 + \text{PbTe} + \text{PbErTe}_2$ и $\text{PbTe} + \text{Pb}_9\text{ErTe}_6 + \text{PbErTe}_2$ являются термодинамическими функциями следующих реакций потенциалообразования (состояние веществ – кристаллическое):



Согласно уравнениям этих реакций, стандартные термодинамические функции образования тройных соединений PbErTe_2 и Pb_9ErTe_6 могут быть рассчитаны по соотношениям:

$$\begin{aligned} \Delta_f Z^0(\text{PbErTe}_2) &= \\ &= \overline{\Delta Z}_{\text{Er}} + \Delta_f Z^0(\text{Pb}_2\text{Te}_3) - \Delta_f Z^0(\text{PbTe}), \end{aligned} \quad (7)$$

$$\begin{aligned} \Delta_f Z^0(\text{Pb}_9\text{ErTe}_6) &= \\ &= 4\overline{\Delta Z}_{\text{Er}} + 12\Delta_f Z^0(\text{PbTe}) - 3\Delta_f Z^0(\text{PbErTe}_2), \end{aligned} \quad (8)$$

($Z \equiv G, H$), а стандартные энтропии – по соотношениям:

$$\begin{aligned} S^0(\text{PbErTe}_2) &= \\ &= \overline{\Delta S}_{\text{Er}} + S^0(\text{Er}) + S^0(\text{Pb}_2\text{Te}_3) - S^0(\text{PbTe}), \end{aligned} \quad (9)$$

$$\begin{aligned} S^0(\text{Pb}_9\text{ErTe}_6) &= 4\overline{\Delta S}_{\text{Er}} + 4S^0(\text{Er}) + \\ &+ 12S^0(\text{PbTe}) - 3S^0(\text{PbErTe}_2). \end{aligned} \quad (10)$$

При расчетах по соотношениям (7)–(10) наряду с собственными экспериментальными данными (табл. 4) использовали значение стандартной энтропии Er (73.14 ± 0.63 Дж/(моль К)) [48] и термодинамические данные для соединений PbTe и Pb_2Te_3 (табл. 5), полученные методом ЭДС [49] и вошедшие в базу данных [48].

При проведении расчетов по соотношениям (8) и (10) помимо парциальных молярных функций эрбия в трехфазной области $\text{PbTe} + \text{Pb}_9\text{ErTe}_6 + \text{PbErTe}_2$ мы использовали стандартные интегральные термодинамические функции соединения PbErTe_2 , полученные нами (табл. 5).

При вычислении парциальных термодинамических функций эрбия (табл. 4) и интегральных

термодинамических функций тройных соединений (табл. 5) погрешности находили методом накопления ошибок.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методами РФА и ЭДС установлен характер твердофазных равновесий в системе $\text{Ti}-\text{Er}-\text{Te}$ в области составов $\text{Ti}_2\text{Te}-\text{Ti}_2\text{Te}_3-\text{TiErTe}_2$. Из данных измерений ЭДС концентрационных (относительно электрода ErTe) цепей в интервале температур 300–450 К впервые вычислены относительные парциальные молярные функции ErTe в трехфазных областях $\text{Ti}_2\text{Te}_3-\text{TiTe}-\text{TiErTe}_2$ и $\text{TiTe}-\text{Ti}_9\text{ErTe}_6-\text{TiErTe}_2$. Комбинированием этих функций с парциальными молярными функциями эрбия в ErTe рассчитаны соответствующие парциальные функции эрбия в указанных фазовых областях. На основании диаграммы твердофазных равновесий подсистемы $\text{Ti}_2\text{Te}-\text{Ti}_2\text{Te}_3-\text{TiErTe}_2$ составлены потенциалообразующие реакции для соединений Ti_9ErTe_6 и TiErTe_2 , с использованием которых определены стандартные термодинамические функции образования ($\Delta_f G^0$ и $\Delta_f H^0$) и стандартные энтропии соединений TiErTe_2 и Ti_9ErTe_6 .

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках научной программы международной лаборатории “Перспективные материалы для спинтроники и квантовых вычислений”, созданной на базе Института катализа и неорганической химии НАН Азербайджана и Международного физического центра Доностиа (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

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Applications of Chalcogenides: S, Se, and Te / Ed. by Gurinder Kaur Ahluwalia. Springer, 2016.
- Alonso-Vante N. Chalcogenide Materials for Energy Conversion: Pathways to Oxygen and Hydrogen Reactions. Publisher Springer International Publishing AG, 2018.
- Scheer R., Schock H.W. Chalcogenide Photovoltaics: Physics, Technologies, and Thin Film Devices. Wiley-VCH, 2011.
- Chalcogenides: Advances in Research and Applications / Ed. Woodrow P. Nova, 2018.
- Chalcogenide. From 3D to 2D and Beyond / Eds. Liu X. et al. Elsevier, 2019.
- Otrokov M.M., Klimovskikh I.I., Bentmann H. et al. // Nature. 2019. V. 576. P. 416. <https://doi.org/10.1038/s41586-019-1840-9>
- Usanmaz D., Nath P., Toher C. et al. // Chem. Mater. 2018. V. 30. № 7. P. 2331. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.7b05299>
- Wang Z., Taskin A.A., Frölich T. et al. // Chem. Mater. 2016. V. 28. № 3. P. 779. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.5b03727>
- Pielmeier F., Landolt G., Slomski B. et al. // New J. Phys. 2015. V. 17. P. 023067. <https://doi.org/10.1088/1367-2630/17/2/023067>
- Ruan J., Jian S.K., Zhang D. et al. // Phys. Rev. Lett. 2016. V. 115. P. 226801. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.116.226801>
- Singh B., Sharma A., Lin H. et al. // Phys. Rev. B. 2012. V. 86. P. 115208. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.86.115208>
- Shi Y., Assoud A., Ponou S. et al. // J. Am. Chem. Soc. 2018. V. 140. № 27. P. 8578. <https://doi.org/10.1021/jacs.8b04639>
- Aswathy V.S., Sankar C.R., Varma M.R. et al. // Dalton Trans. 2003. V. 46. P. 17053. <https://doi.org/10.1039/C7DT03446F>
- Piasecki M., Brik M.G., Barchiy I.E. et al. // J. Alloys Compd. 2017. V. 710. P. 600. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.03.280>
- Barchiy I.E., Sabov M., El-Naggar A.M. et al. // J. Mater. Sci. – Mater Electron. 2016. V. 27. P. 3901. <https://doi.org/10.1007/s10854-015-4240-4>
- Shi H.L., Lin W.W., Kanatzidis M.G. et al. // J. Appl. Phys. 2017. V. 121. № 14. P. 145102. <https://doi.org/10.1063/1.4980174>
- Das S., Peters J.A., Lin W.W. et al. // J. Phys. Chem. Lett. 2017. V. 8. № 7. P. 1538. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcclett.7b00336>
- Jha A.R. Rare Earth Materials: Properties and Applications, CRC Press, United States, 2014.
- Maier S., Lefèvre R., Lin X. et al. // J. Mater. Chem. C. 2015. V. 3. P. 10509. <https://doi.org/10.1039/C5TC01766A>
- Guo Q., Kleinke H. // J. Alloys Compd. 2015. V. 630. P. 37. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2015.01.025>
- Bangarigadu-Sanasy S., Sankar C.R., Dube P.A. et al. // J. Alloys Compd. 2014. V. 589. P. 389. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2013.11.229>
- Bangarigadu-Sanasy S., Sankar C.R., Schlender P., Kleinke H.J. // J. Alloys Compd. 2013. V. 549. P. 126. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2012.09.023>
- Sankar C.R., Bangarigadu-Sanasy S., Kleinke H.J. // Electron. Mater. 2012. V. 41. P. 1662. <https://doi.org/10.1007/s11664-011-1846-z>
- Имамалиева С.З., Садыгов Ф.М., Бабанлы М.Б. // Неорган. материалы. 2008. Т. 44. № 9. С. 1054. [Imamaliyeva S.Z., Sadygov F.M., Babanly M.B. // Inorg. Mater. 2008. V. 44. P. 935.] <https://doi.org/10.1134/S0020168508090070>
- Бабанлы М.Б., Имамалиева С.З., Бабанлы Д.М., Садыгов Ф.М. // Азерб. хим. журн. 2009. № 1. С. 122.

26. *Wolfing B., Kloc C., Teubner J., Bucher E.* // Phys. Rev. Lett. 2001. V. 86. P. 4350.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.86.4350>
27. *Guo Q., Assoud A., Kleinke H.J.* // Adv. Energy Mater. 2014. V. 4. № 14. P. 1400348.
<https://doi.org/10.1002/aenm.201400348>
28. *Guo Q., Chan M., Kuropatwa B.A., Kleinke H.J.* // J. Appl. Phys. 2014. V. 116. P. 183702.
<https://doi.org/10.1063/1.4901460>
29. *Ding G., He J., Cheng Z. et al.* // J. Mater. Chem. 2018. V. 6. P. 13269.
<https://doi.org/10.1039/C8TC03492C>
30. *Kurosaki K., Kosuga A., Yamanaka S.* // J. Alloys Compd. 2003. V. 351. № 1. P. 279.
[https://doi.org/10.1016/S0925-8388\(02\)01038-1](https://doi.org/10.1016/S0925-8388(02)01038-1)
31. *Kurosaki K., Uneda H., Muta H., Yamanaka S.* // J. Alloys Compd. 2004. V. 376. P. 43.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2004.01.018>
32. *Duczmal M.* Structure, właściwości magnetyczne i pole krystaliczne w potrójnych chalcogenkach lantanowców i talu $TlLnX_2$ (X = S, Se lub Te) / Monografie, Politechniki Wrocławskiej. Wrocław. 2003.
33. *Андреев О.В., Бамбуров В.Г., Моница Л.Н. и др.* Фазовые равновесия в системах сульфидов 3d-, 4f-элементов. Екатеринбург: РИО УРО РАН, 2015.
34. *Babanly M.B., Mashadiyeva L.F., Babanly D.M. et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2019. V. 64. № 13. P. 1649.
<https://doi.org/10.1134/S0036023619130035>
35. *Imamaliyeva S.Z., Babanly D.M., Tagiev D.B., Babanly M.B.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2018. V. 63. № 13. P. 1703.
<https://doi.org/10.1134/S0036023618130041>
36. *Babanly M.B., Chulkov E.V., Aliev Z.S. et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2017. V. 62. № 13. P. 1703.
<https://doi.org/10.1134/S0036023617130034>
37. *Воронин Г.Ф., Герасимов Я.И.* Роль химической термодинамики в развитии полупроводникового материаловедения // Термодинамика и полупроводниковое материаловедение. М.: МИЭТ, 1980.
38. *Mekhdiyeva I.F., Babayeva P.H., Zlomanov V.P., Imamaliyeva S.Z.* // New Materials, Compounds and Applications. 2019. № 3. P. 142.
39. *Имамалиева С.З., Гасанлы Т.М., Садыгов Ф.М., Бабанлы М.Б.* // Журн. неорганической химии. 2018. Т. 63. № 2. С. 251. [*Imamaliyeva S.Z., Gasanly T.M., Sadygov F.M., Babanly M.B.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2018. V. 63. № 2. P. 262.]
<https://doi.org/10.1134/S0036023618020079>
40. *Imamaliyeva S.Z., Mekhdiyeva I.F., Amiraslanov I.R., Babanly M.B.* // Phase equilibria and diffusion. 2017. V. 38. № 5. P. 764.
<https://doi.org/10.1007/s11669-017-0564-5>
41. *Имамалиева С.З., Гасанлы Т.М., Зломанов В.П., Бабанлы М.Б.* // Неорганические материалы. 2017. Т. 53. № 4. С. 354. [*Imamaliyeva S.Z., Gasanly T.M., Zlomanov V.P., Babanly M.B.* // Inorg. Mater. 2017. V. 53. № 4. P. 361.]
<https://doi.org/10.1134/S0020168517040069>
42. *Imamaliyeva S.Z., Gasymov V.A., Babanly M.B.* // The Chemist. 2017. № 1. P. 1.
43. *Имамалиева С.З., Бабанлы Д.М., Гасанлы Т.М. и др.* // Журн. физ. химии. 2018. Т. 92. № 11. С. 1684. [*Imamaliyeva S.Z., Babanly D.M., Gasanly T.M. et al.* // Russ. J. Phys. Chem. 2018. V. 92. № 11. P. 2111.]
<https://doi.org/10.1134/S0036024418110158>
44. *Морачевский А.Г., Воронин Г.Ф., Гейдерих В.А., Куценко И.Б.* Электрохимические методы исследования в термодинамике металлических систем. М.: ИЦК "Академкнига", 2003.
45. *Бабанлы М.Б., Юсубов Ю.А.* Электрохимические методы в термодинамике неорганических систем. Баку: ЭЛМ, 2011.
46. *Корнилов А.Н., Степина Л.Б., Соколов В.А.* // Журн. физ. химии. 1972. Т. 46. № 11. С. 2974.
47. *Mekhdiyeva I.F.* // Fizika. 2019. № 3. P. 25.
48. База данных термических констант веществ. Электронная версия под ред. Юнгман В.С. 2006 г. <http://www.chem.msu.su/cgi-bin/tkv>
49. *Васильев В.П., Никольская А.В., Герасимов Я.И., Кузнецов А.Ф.* // Изв. АН СССР. Неорганические материалы. 1968. Т. 4. № 7. С. 1040.