

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ
НЕОРГАНИЧЕСКИХ СИСТЕМ

УДК 544.31:546.65'24

НОВЫЕ ТЕЛЛУРИДЫ ТАЛЛИЯ-ДИСПРОЗИЯ
И ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ В СИСТЕМЕ $\text{Pb}_2\text{Te}-\text{Pb}_5\text{Te}_3-\text{Pb}_4\text{DyTe}_3$

© 2021 г. С. З. Имамалиева^{а, *}, Д. М. Бабанлы^{б, с}, В. А. Гасымов^а, М. Б. Бабанлы^а

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

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

^сФранцузско-азербайджанский университет,
ул. Низами 183, Баку, Азербайджан

*e-mail: samira9597a@gmail.com

Поступила в редакцию 05.10.2020 г.

После доработки 23.10.2020 г.

Принята к публикации 26.10.2020 г.

На основании анализа структурных особенностей Pb_5Te_3 спрогнозировано существование и проведен синтез тройных соединений Pb_9DyTe_6 и Pb_4DyTe_3 . Показано, что оба соединения являются тройными структурными аналогами Pb_5Te_3 (пр. гр. $I4/m\bar{c}$) и имеют следующие параметры тетрагональных решеток: $a = 8.8781(7)$, $c = 12.9762(14)$ Å, $Z = 2$ (Pb_9DyTe_6) и $a = 8.8588(9)$, $c = 13.0524(16)$ Å, $Z = 4$ (Pb_4DyTe_3). Для определения полей первичной кристаллизации и гомогенности этих соединений изучены фазовые равновесия системы $\text{Pb}-\text{Dy}-\text{Te}$ в области составов $\text{Pb}_2\text{Te}-\text{Pb}_5\text{Te}_3-\text{Pb}_4\text{DyTe}_3$. Построены фазовые диаграммы боковых составляющих $\text{Pb}_5\text{Te}_3-\text{Pb}_4\text{DyTe}_3$ и $\text{Pb}_2\text{Te}-\text{Pb}_4\text{DyTe}_3$, некоторые внутренние политермические разрезы и изотермическое сечение при 300 К фазовой диаграммы, а также проекции поверхностей ликвидуса и солидуса. Установлено, что область гомогенности твердых растворов со структурой Pb_5Te_3 включает стехиометрические составы соединений Pb_9DyTe_6 и Pb_4DyTe_3 и занимает большую часть (более 90%) площади концентрационного треугольника $\text{Pb}_2\text{Te}-\text{Pb}_5\text{Te}_3-\text{Pb}_4\text{DyTe}_3$.

Ключевые слова: теллуриды таллия-диспрозия, фазовые равновесия, поверхность ликвидуса, твердые растворы, кристаллическая решетка

DOI: 10.31857/S0044457X21040127

ВВЕДЕНИЕ

Халькогениды редкоземельных элементов (РЗЭ), обладающие высокой термостойкостью, устойчивостью к резким изменениям условий окружающей среды, уникальными магнитными, оптическими и термоэлектрическими свойствами, являются важнейшими функциональными материалами современных высоких технологий [1–9].

Поиск и разработка физико-химических основ направленного синтеза новых многокомпонентных халькогенидных фаз и материалов базируются на данных по фазовым равновесиям. Одним из рациональных путей разработки подобных материалов является поиск сложных структурных аналогов уже известных соединений, обладающих такими же свойствами, и оптимизация их характеристик направленным легированием [10–13].

К подобным матричным соединениям относится Pb_5Te_3 [14], который в силу особенностей кристаллической структуры имеет ряд катион- и анионзамещенных структурных аналогов: Pb_4AX_3 , Pb_9BX_6 и $\text{Pb}_5\text{X}_2\text{Г}$ ($A = \text{Sn, Pb}$; $B = \text{Sb, Bi}$; $X = \text{Se, Te}$; $\text{Г} = \text{Cl, Br, I}$) [15–24]. Указанные соединения являются термоэлектриками с аномально низкой теплопроводностью [25–32], а некоторые из них изучаются как потенциальные материалы для применения в инфракрасной оптоэлектронике, светодиодах и фотодетекторах, работающих в среднем и дальнем ИК-спектральных диапазонах [33–36]. Кроме того, недавние исследования показали, что они проявляют свойства топологического изолятора [37–39].

Основными структурными элементами кристаллической решетки соединения Pb_5Te_3 [13] (рис. 1) являются октаэдры теллура, в которых атомы теллура имеют две различные позиции: атомы $\text{Te}(1)$ расположены в двух противополож-

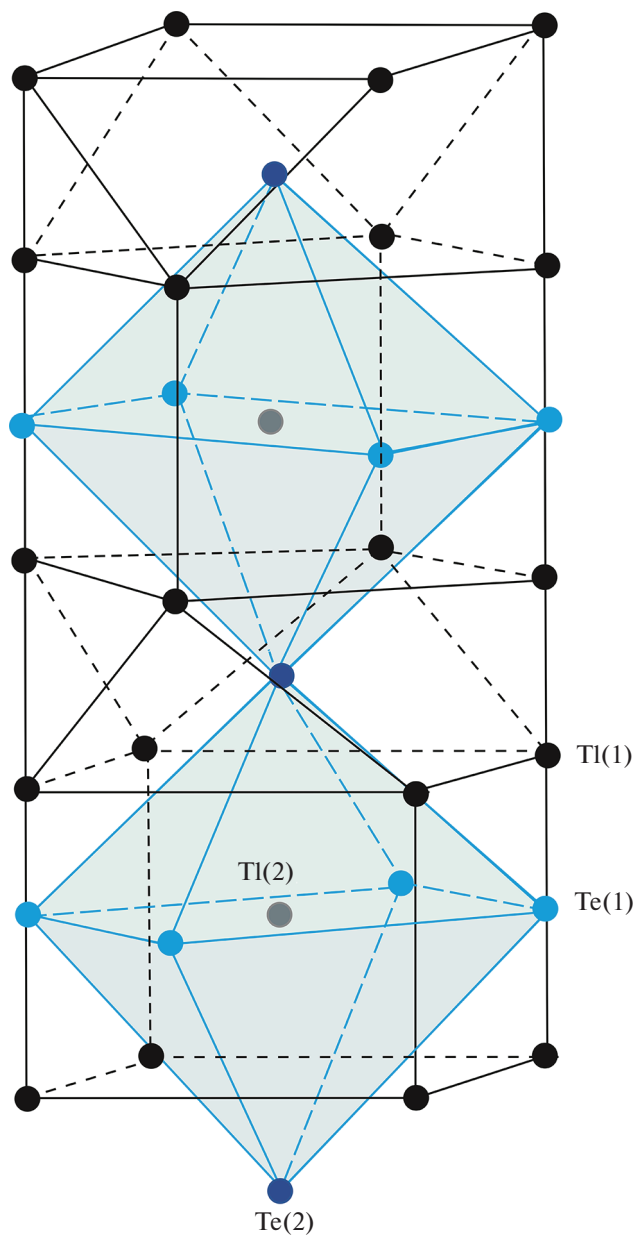


Рис. 1. Основной структурный элемент кристаллической решетки $\text{P1}_5\text{Te}_3$ [13].

ных вершинах октаэдров вдоль оси c , а атомы $\text{Te}(2)$ занимают остальные позиции. Атомы таллия по своим позициям в кристаллической решетке также подразделяются на два типа: часть катионов – $\text{P1}(1)$ – располагается в эквивалентных позициях с кратностью 16, а другая часть – $\text{P1}(2)$ – в позициях с кратностью 4. Учитывая условие электронейтральности, можно предположить, что в позициях с кратностью 16 находятся катионы P1^+ , а с кратностью 4 – они чередуются с P1^{3+} .

Замещение половины атомов P1 , расположенных в позициях с кратностью 4, катионами B^{3+} при-

водит к образованию соединений типа $\text{P1}_9\text{BTe}_6$, а их полное замещение катионами A^{2+} – соединений типа $\text{P1}_4\text{ATE}_3$. Соединения типа $\text{P1}_5\text{X}_2\text{Te}$ образуются при замещении атомов $\text{Te}(1)$ ионами галогена. При этом электронейтральность системы обеспечивается уменьшением степени окисления ионов $\text{P1}^{3+} \rightarrow \text{P1}^+$ [12].

Используя вышеуказанные структурные особенности $\text{P1}_5\text{Te}_3$, нами были синтезированы новые лантаноидсодержащие аналоги типа $\text{P1}_9\text{LnX}_6$ [40, 41]. Изучение фазовых диаграмм некоторых систем типа P1-Ln-Te в области $\text{P1}_2\text{Te-P1}_5\text{Te}_3-\text{P1}_9\text{LnTe}_6$ ($\text{Ln} = \text{Gd, Tb, Tm}$) показало, что соединения типа $\text{P1}_9\text{LnTe}_6$ являются фазами переменного состава с широкой областью гомогенности [42–44]. По данным [45–48], соединения указанного типа проявляют одновременно высокую термоэлектрическую добротность и магнитное упорядочение.

Известно, что лантаноиды проявляют степени окисления +2 и +3. В соединениях типа $\text{P1}_9\text{LnTe}_6$ они имеют степень окисления +3. Учитывая существование соединений типа $\text{P1}_4\text{A}^{\text{IV}}\text{X}_3$, мы предположили возможность образования также соединений состава $\text{P1}_4\text{LnTe}_3$, в которых РЗЭ будет проявлять степень окисления +2.

В настоящей работе мы сообщаем о синтезе соединений $\text{P1}_9\text{DyTe}_6$ и $\text{P1}_4\text{DyTe}_3$ – новых структурных аналогов $\text{P1}_5\text{Te}_3$ и приводим результаты исследования фазовых равновесий в системе P1-Dy-Te в области составов $\text{P1}_2\text{Te-P1}_5\text{Te}_3-\text{P1}_4\text{DyTe}_3$ (А).

Соединения $\text{P1}_2\text{Te}$ и $\text{P1}_5\text{Te}_3$ плавятся конгруэнтно при 695 и 723 К и образуют между собой эвтектику (693 К, ~34 ат. % Te) [49]. $\text{P1}_5\text{Te}_3$ кристаллизуется в тетрагональной сингонии (пр. гр. $I4/mcm$; $a = 8.930$, $c = 12.598$ Å; $Z = 4$) [14], а моноклинная решетка $\text{P1}_2\text{Te}$ (пр. гр. C_2/C) имеет параметры: $a = 15.662$, $b = 8.987$, $c = 31.196$ Å, $\beta = 100.76^\circ$, $Z = 44$ [50].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для проведения исследований использовали высокочистые элементы, приобретенные у фирмы Alfa Aesar.

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

Конгруэнтно плавящиеся соединения $\text{P1}_5\text{Te}_3$ и $\text{P1}_2\text{Te}$ синтезировали сплавлением стехиометрических количеств указанных элементарных компонентов в эвакуированных ($\sim 10^{-2}$ Па) кварцевых

ампулах при 750 К с последующим медленным охлаждением.

Учитывая предыдущий опыт по синтезу соединений Tl_9LnTe_6 , а именно инконгруэнтный характер их плавления [41–43] и тугоплавкость РЗЭ, соединения Tl_9DyTe_6 и Tl_4DyTe_3 были синтезированы керамическим методом по специально разработанной методике. При синтезе были использованы не элементарные компоненты, а стехиометрические количества теллурида таллия Tl_2Te , лантаноида и теллура, поскольку лантаноиды с таллием образуют термодинамически стабильные соединения, препятствующие дальнейшей реакции синтеза тройных соединений. После сплавления при 1000 К для приведения сплавов в состояние, максимально близкое к равновесному, литые негомогенизированные образцы были перетерты в порошок, тщательно перемешаны, запрессованы в цилиндрическую таблетку и отожжены при 700 К в течение 1000 ч.

Однофазность синтезированных соединений контролировали методами ДТА и РФА. Температуры плавления и кристаллографические данные соединений Tl_5Te_3 и Tl_2Te совпадали с литературными данными [14, 50]. Дифракционные картины полученных сплавов составов Tl_9DyTe_6 и Tl_4DyTe_3 были аналогичны таковым для Tl_5Te_3 . Индексированием дифрактограмм получены следующие параметры тетрагональных решеток:

Tl_9DyTe_6 : $a = 8.8781(7)$, $c = 12.9762(10)$ Å, $Z = 2$ (пр. гр. $I4/mcm$),

R-Bragg = 1.842;

Tl_4DyTe_3 : $a = 8.8588(6)$, $c = 13.0524(9)$ Å, $Z = 4$ (пр. гр. $I4/mcm$),

R-Bragg = 1.793.

На термограмме нагревания Tl_9DyTe_6 в интервале температур от комнатной до 1400 К обнаружены эндотермические эффекты при 743 и 1190 К. Первый соответствует разложению по перитектической реакции, а второй – полному переходу в жидкое состояние. На термограмме же соединения Tl_4DyTe_3 присутствовал лишь один эндоэффект при 766 К. Учитывая, что оба указанных образца были получены в гомогенном виде только после длительного термического отжига, этот эффект нельзя отнести к конгруэнтному плавлению. По-видимому, соединение Tl_4DyTe_3 также плавится с разложением по перитектической реакции, и его полный переход в жидкое состояние происходит при температуре выше 1400 К.

Сплавы системы А готовили также сплавлением из предварительно синтезированных исходных соединений при 900 К в вакуумированных кварцевых ампулах. Принимая во внимание, что даже длительный (1000 ч) гомогенизирующий отжиг литых негомогенизированных сплавов подобных систем [42–44] не приводит к получению

равновесных образцов, образцы, полученные сплавлением, были перетерты в порошок в агатовой ступке, тщательно перемешаны, запрессованы в таблетки и отожжены при температуре 680 К в течение 1000 ч. Все эти операции были проведены в боксе, заполненном аргоном.

С целью предотвращения взаимодействия диспрозия с кварцевой ампулой синтез Tl_9DyTe_6 , Tl_4DyTe_3 и сплавов исследуемой системы проводили в графитизированных ампулах.

Исследования проводили методами дифференциального термического (ДТА) и рентгенофазового (РФА) анализа.

Кривые нагревания снимали на дифференциальном сканирующем калориметре DSC Netzsch 404 F1 Pegasus system и на собранной на основе электронного регистратора данных TC-08 Thermocouple Data Logge установке многоканального ДТА в интервале температур от комнатной до ~1400 К. Порошковые дифрактограммы исходных соединений и промежуточных сплавов снимали на дифрактометре Bruker D8 с CuK_{α} -излучением в интервале углов $2\theta = 10^{\circ} - 70^{\circ}$. Индексирование дифрактограмм и уточнение параметров решетки проводили с помощью программного обеспечения Topas 4.2 методом Le Bail.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Совместная обработка экспериментальных данных позволила получить комплекс взаимосогласованных данных по фазовым равновесиям в системе А (табл. 1, рис. 2–9).

Изотермическое сечение при 300 К фазовой диаграммы

На рис. 2 и 3 приведены порошковые дифрактограммы некоторых сплавов по разрезам $Tl_5Te_3 - Tl_4DyTe_3$, $Tl_2Te - Tl_9DyTe_6$ и $Tl_2Te - Tl_4DyTe_3$.

Видно, что по разрезу $Tl_5Te_3 - Tl_4DyTe_3$ (рис. 2) исходные соединения и промежуточные сплавы имеют одинаковую дифракционную картину с некоторым смещением линий отражения, что указывает на образование непрерывного ряда твердых растворов.

По разрезам $Tl_2Te - Tl_9DyTe_6$ и $Tl_2Te - Tl_4DyTe_3$ сплавы, содержащие более 30 мол. % Tl_9DyTe_6 , однофазны, а сплавы состава 20 мол. % Tl_9DyTe_6 (Tl_4DyTe_3) состоят из двухфазной смеси $\alpha + \delta$ (рис. 3).

В табл. 1 приведены параметры кристаллических решеток δ -твердых растворов по вышеуказанным разрезам.

Нами также был изучен ряд сплавов вне указанных разрезов и на основании всех данных РФА построена диаграмма твердофазных равно-

Таблица 1. Данные ДТА и РФА некоторых образцов системы $\text{Ti}-\text{Dy}-\text{Te}$ в области составов $\text{Ti}_2\text{Te}-\text{Ti}_5\text{Te}_3-\text{Ti}_4\text{DyTe}_3$

Состав	Термические эффекты нагревания, К	Типы и параметры кристаллической решетки, Å
Система $\text{Ti}_5\text{Te}_3-\text{Ti}_4\text{DyTe}_3$		
Ti_5Te_3	723	Тетрагональная, $I4/mcm$, $a = 8.930(3)$, $c = 12.598(6)$
Ti_4DyTe_3 , мол. %		
10	728	—
20	725–732	$a = 8.9131(8)$, $c = 12.7556(13)$
30	727–737	—
40	735–742, 1135	$a = 8.8881(9)$, $c = 12.9002(12)$
50	743, 1180	$a = 8.8781(8)$, $c = 12.9762(14)$
60	745–750, 1195	$a = 8.8722(7)$, $c = 12.9993(13)$
70	748–757, 1190	—
80	752–760, 1185	$a = 8.8624(8)$, $c = 13.0291(14)$
90		—
100	767	$a = 8.8588(9)$, $c = 13.0524(16)$
Система $2.667\text{Ti}_2\text{Te}-\text{Ti}_4\text{DyTe}_3$		
Ti_2Te	698	Моноклинная, $C2/c$, $a = 15.662(8)$, $b = 8.987(4)$, $c = 31.196(12)$, $\beta = 100.760^\circ$
Ti_4DyTe_3 , мол. %		
10	700–706	—
20	706–740	Тетрагональная, $I4/mcm$, $a = 8.9055(8)^*$, $c = 12.7593(13)^*$
30	706–760	$a = 8.9051(8)^*$, $c = 12.7598(13)^*$
40	725–767	$a = 8.9044(7)$, $c = 12.7712(15)$
60	748–767	$a = 8.8859(7)$, $c = 12.8793(15)$
80	760–767	$a = 8.8727(9)$, $c = 12.9636(14)$
Система $5.333\text{Ti}_2\text{Te}-\text{Ti}_9\text{DyTe}_6$		
Ti_9DyTe_6 , мол. %		
10	699–703	
20	703–722	$a = 8.9141(7)^*$, $c = 12.6995(15)^*$
30	713–730	$a = 8.9143(7)$, $c = 12.6990(15)$
40	720–737	$a = 8.9086(7)$, $c = 12.7392(14)$
60	730–743	$a = 8.8976(7)$, $c = 12.8237(15)$
80	737–743, 1120	$a = 8.8842(7)$, $c = 12.9002(14)$
90	738–743, 1160	—
100	743, 1190	$a = 8.8781(8)$, $c = 12.9762(14)$

* Параметры определены из дифрактограмм двухфазных сплавов $\alpha + \delta$ соответствующих валовых составов.

весий при 300 К (рис. 4). Видно, что подсистема А состоит из трех фазовых полей: α , δ и $\alpha + \delta$. Непрерывный ряд δ -твердых растворов в боковой системе $\text{Ti}_5\text{Te}_3-\text{Ti}_4\text{DyTe}_3$ сильно проникает вглубь концентрационного треугольника и охватывает свыше 90% его площади. На основе Ti_2Te образуется узкая область гомогенности (α -фаза). Эти однофазные области разделены двухфазным полем $\alpha + \delta$, в котором составы сосуществующих

фаз находятся на плоскости элементарного треугольника А. Таким образом, изученная концентрационная область системы $\text{Ti}-\text{Dy}-\text{Te}$ ниже солидуса является самостоятельной подсистемой.

Поверхности ликвидуса и солидуса

Ликвидус системы А (рис. 5) состоит из четырех полей, отвечающих первичной кристаллиза-

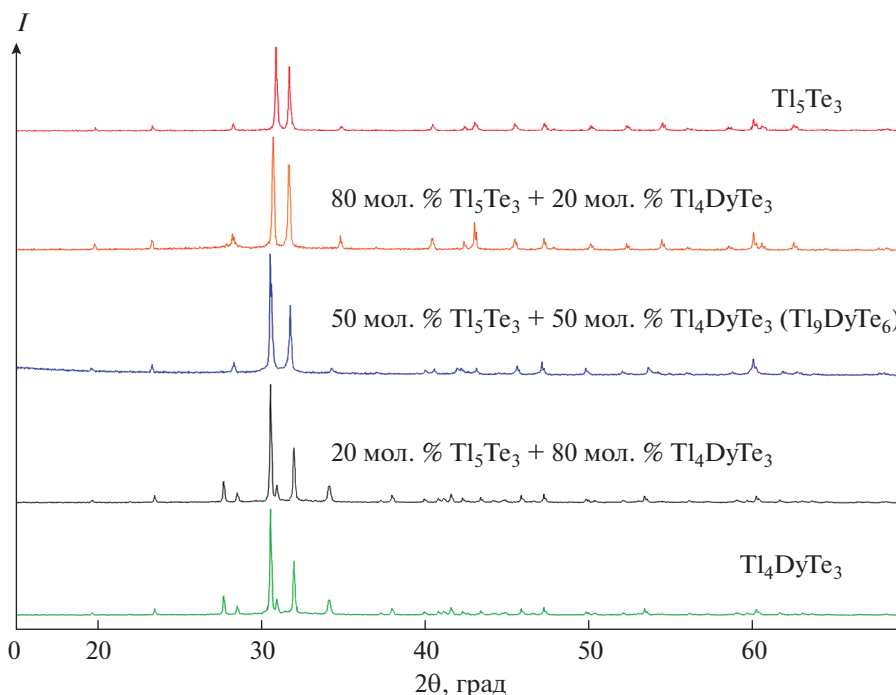


Рис. 2. Порошковые дифрактограммы сплавов по разрезу Tl_5Te_3 – Tl_4DyTe_3 системы А.

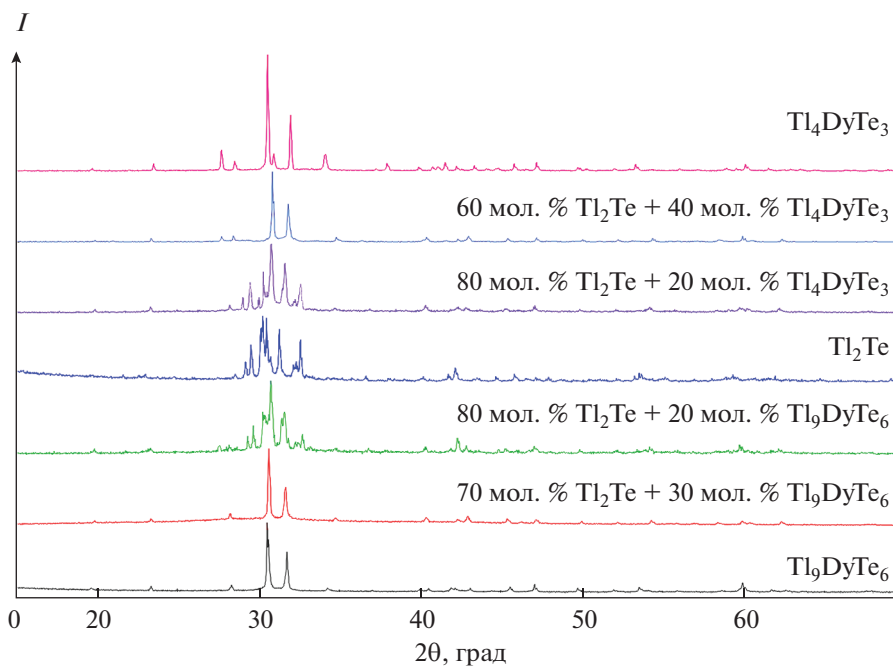


Рис. 3. Порошковые дифрактограммы сплавов по разрезам Tl_2Te – Tl_9DyTe_6 и Tl_2Te – Tl_4DyTe_3 системы А.

ции α -, δ -фаз, а также соединений $TlDyTe_2$ и $DyTe$, существующих за пределами рассмотренной концентрационной области. Эти поля разграничены рядом кривых моновариантных равновесий и невариантных точек. Типы и температуры этих равновесий приведены в табл. 2.

Кривая KU , разграничивающая поверхности ликвидуса $TlDyTe_2$ и $DyTe$, является фрагментом эвтектической кривой, которая берет начало от точки невариантного переходного равновесия $L + Dy_2Te_3 \leftrightarrow TlDyTe_2 + DyTe$, находящейся за пределами данного концентрационного тре-

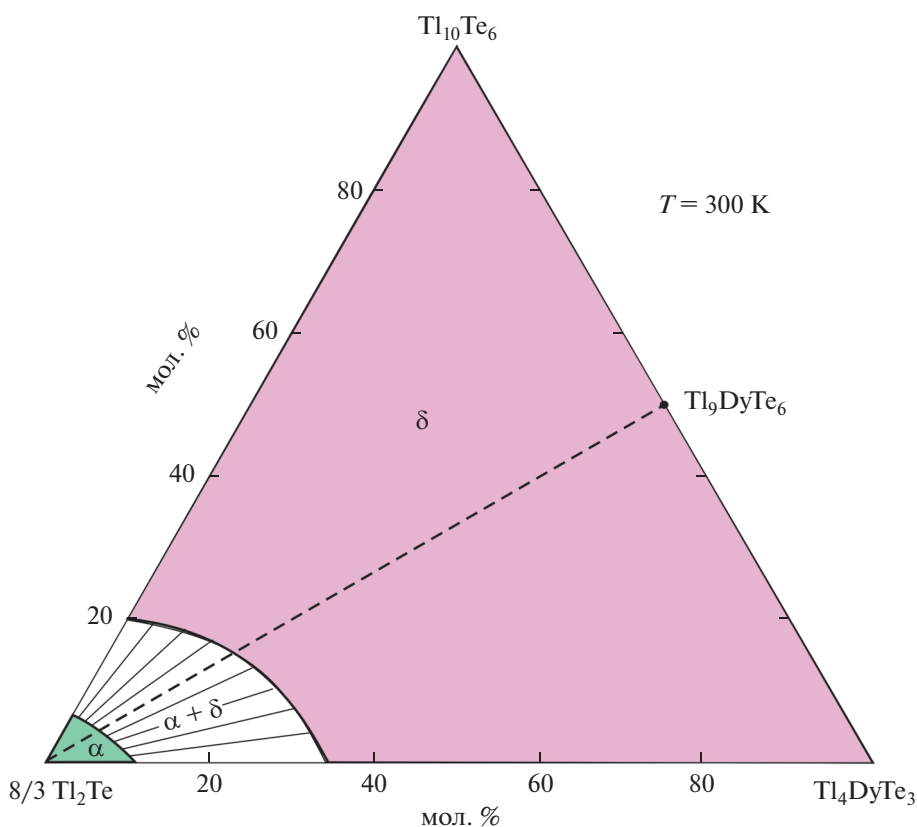


Рис. 4. Изотермическое сечение при 300 К фазовой диаграммы системы А.

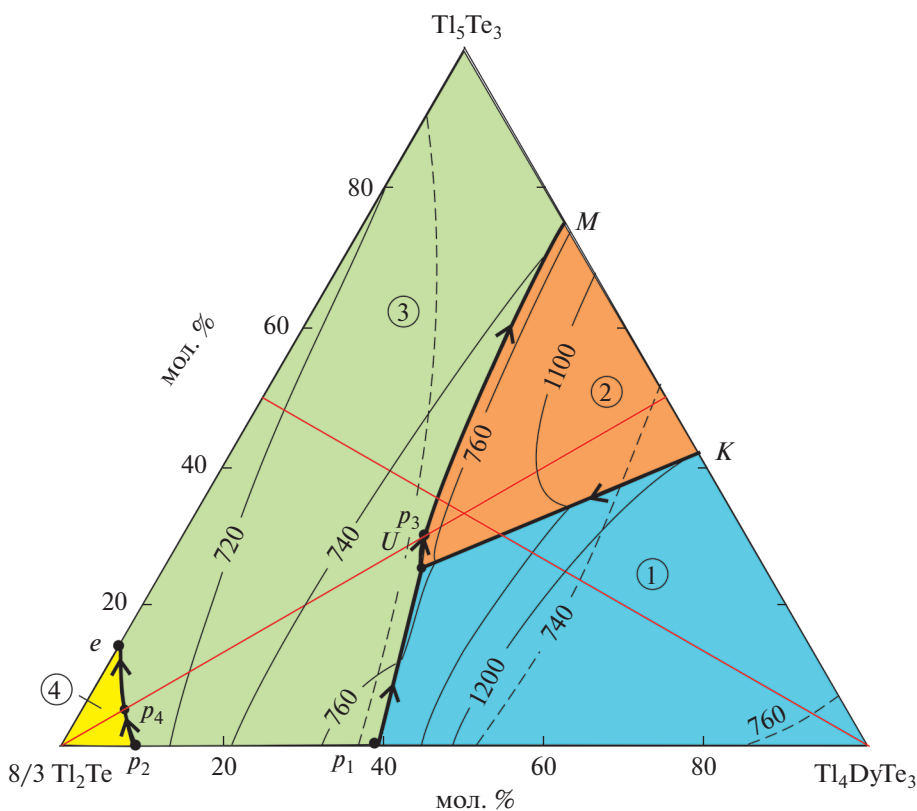
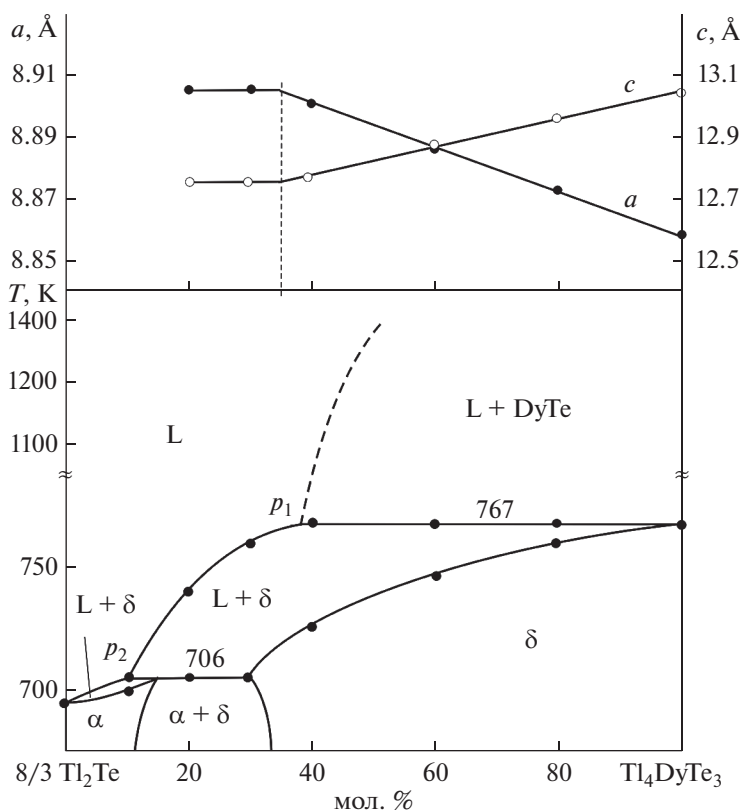


Рис. 5. Проекция поверхностей ликвидуса и солидуса системы А. Поля первичной кристаллизации: 1 – DyTe; 2 – TlDyTe₂; 3 – δ; 4 – α. Красные линии – изученные политермические разрезы.


 Рис. 6. Политермическое сечение $Tl_2Te-Tl_4DyTe_3$.

угольника. Пересечение кривой KU с перитектической кривой p_1U приводит к установлению в системе невариантного переходного равновесия U (рис. 5, табл. 2). Другая перитектическая кривая разграничивает поверхности ликвидуса $TlDyTe_2$ и δ -фазы. Рис. 2 отражает фрагмент p_3M этой кривой, продолжающейся за пределами концентрационного треугольника **A**.

Таким образом, в отличие от диаграммы твердофазных равновесий (рис. 4), проекция объемной фазовой диаграммы системы $Tl-Dy-Te$ в рассмотренной концентрационной области (рис. 5) не является самостоятельной подсистемой, так как в гетерогенных равновесиях участвуют твердые фазы $TlDyTe_2$ и $DyTe$ (табл. 2), находящиеся вне этой области.

 Таблица 2. Нон- и моновариантные равновесия в системе $Tl_2Te-Tl_5Te_3-Tl_4DyTe_3$

Точка или кривая на рис. 5	Равновесие	T , К
p_1	$L + DyTe \leftrightarrow Tl_4DyTe_3$	767
p_2	$L + \delta \leftrightarrow \alpha$	706
p_3	$L + TlDyTe_2 \leftrightarrow Tl_9DyTe_6$	743
p_4	$L + \delta \leftrightarrow \alpha$	703
e	$L \leftrightarrow \alpha + \delta$	693
U	$L + DyTe \leftrightarrow TlDyTe_2 + \delta$	750
KU	$L \leftrightarrow DyTe + TlDyTe_2$	1180–750
$p_2p_4; p_4e$	$L + \delta \leftrightarrow \alpha$	706–703, 703–693
p_1U	$L + DyTe \leftrightarrow \delta$	767–750
$Up_3; p_3M$	$L + TlDyTe_2 \leftrightarrow \delta$	750–743, 743–735

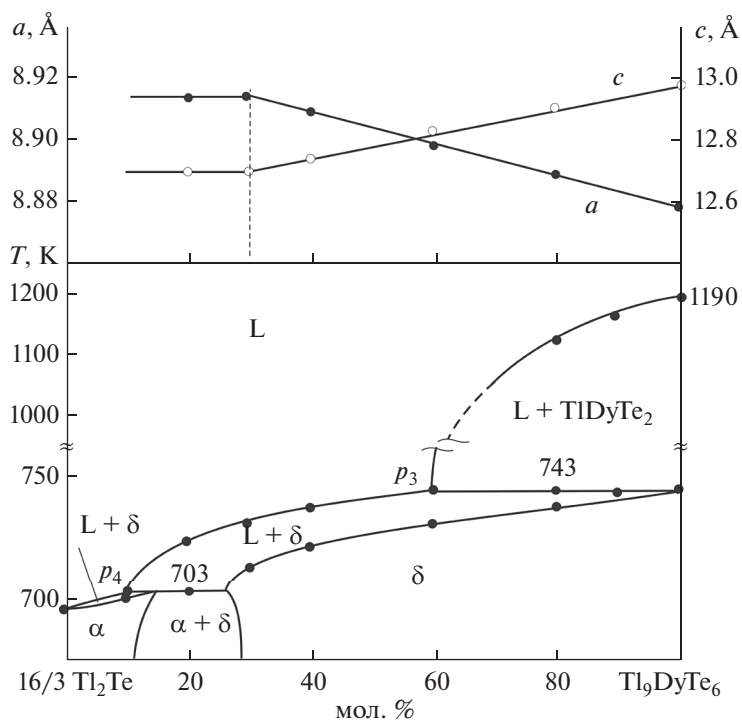


Рис. 7. Политермическое сечение $\text{Ti}_2\text{Te}-\text{Tl}_9\text{DyTe}_6$.

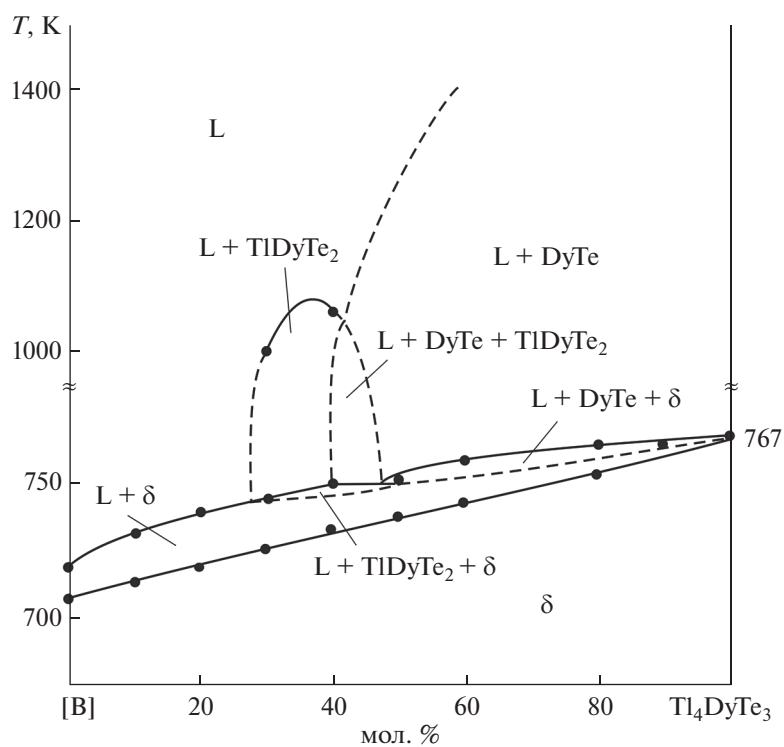


Рис. 8. Политермическое сечение $[\text{B}]-\text{Tl}_4\text{DyTe}_3$. В – сплав состава 50 мол. % Tl_5Te_3 боковой системы $\frac{8}{3}\text{Ti}_2\text{Te}-\text{Tl}_5\text{Te}_3$.

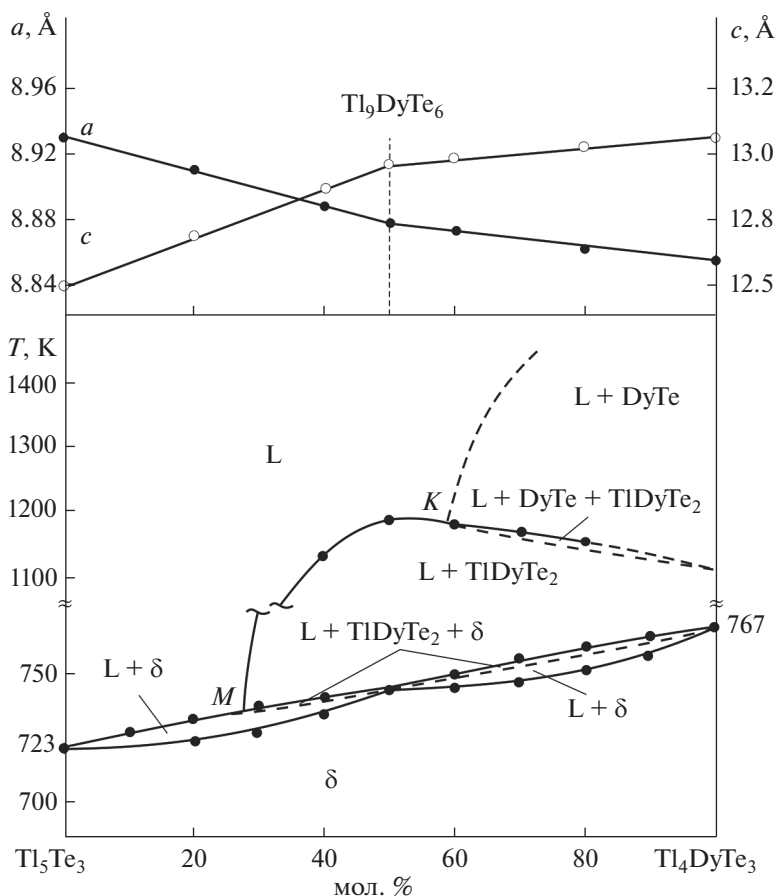


Рис. 9. Политермическое сечение $Tl_5Te_3-Tl_4DyTe_3$.

Политермические разрезы

Ниже в контексте с проекциями поверхностей ликвидуса и солидуса (рис. 5), а также диаграммой твердофазных равновесий (рис. 4) рассмотрены боковые составляющие и некоторые политермические разрезы фазовой диаграммы системы А.

Разрез $\frac{8}{3}Tl_2Te-Tl_4DyTe_3$ (табл. 1, рис. 6) является частью квазибинарной системы $Tl_2Te-DyTe$ и характеризуется образованием α - и δ -твердых растворов по перитектическим реакциям при 706 и 767 К. Точки перитектики p_1 и p_2 имеют составы 10 и 40 мол. % Tl_4DyTe_3 соответственно. Ликвидус состоит из трех кривых, отвечающих первичной кристаллизации α - и δ -фаз, а также соединения $DyTe$. Предельная растворимость на основе Tl_4DyTe_3 определена нами из графика зависимости параметров решетки от состава (рис. 5б). Видно, что в пределах области гомогенности δ -фазы эти зависимости линейны и, претерпевая излом при предельном составе δ -фазы (35 мол. % Tl_4DyTe_3), остаются постоянными.

Разрез $\frac{16}{3}Tl_2Te-Tl_9DyTe_6$ (табл. 1, рис. 7), являющийся частью квазибинарной системы $Tl_2Te-Dy_2Te_3$, также характеризуется образованием широкой области δ -твердых растворов. На $T-x$ -диаграмме помимо кривых, отвечающих первичной кристаллизации α - и δ -фаз, нашла отражение также кривая ликвидуса соединения $TlDyTe_2$. Горизонталы при 703 и 743 К отвечают невариантным перитектическим равновесиям (табл. 2), точки перитектики p_3 и p_4 имеют составы 60 и 10 мол. % Tl_9DyTe_6 . Предельная растворимость на основе Tl_9DyTe_6 , определенная из концентрационных зависимостей параметров решетки, составляет 30 мол. % Tl_9DyTe_6 (рис. 7).

Разрез [В]- Tl_4DyTe_3 (рис. 8), где [В] – сплав состава 50 мол. % Tl_5Te_3 боковой системы $\frac{8}{3}Tl_2Te-Tl_5Te_3$. Из-за отсутствия необходимых термических эффектов фазовые области при температурах выше 800 К определены на основании общей картины фазовых равновесий (рис. 5) и разграни-

чены пунктиром. Солидус состоит из одной кривой, отвечающей концу кристаллизации δ -фазы.

Разрез Tl_5Te_3 – Tl_4DyTe_3 (табл. 1, рис. 9) интересен в связи с образованием непрерывного ряда твердых растворов (δ) со структурой Tl_5Te_3 и тем, что тройное соединение Tl_9DyTe_6 – второй структурный аналог Tl_5Te_3 – по своему составу находится в пределах области гомогенности δ -фазы. Как видно из рис. 9, ликвидус состоит из кривых первичной кристаллизации δ -фазы, $TlDyTe_2$ и $DyTe$. На кривых ДТА не обнаружены термические эффекты, отвечающие ликвидусу $DyTe$. Область $L + DyTe$ разграничена нами пунктиром в соответствии с рис. 5. Пунктиром также обозначена трехфазная область $L + DyTe + TlDyTe_2$, которая разграничивает две двухфазные области (рис. 9). Анализ кривых ДТА отоженных сплавов показал, что, в отличие от других составов δ -фазы, плавящихся в интервале температур, сплав состава 50 мол. % Tl_4DyTe_3 (состав Tl_9DyTe_6) плавится с разложением при постоянной температуре (767 К). С другой стороны, на графике концентрационной зависимости параметров тетрагональной решетки δ -фазы четко фиксируются точки излома при данном составе.

В области составов 0–50 мол. % Tl_4DyTe_3 наблюдается резкое уменьшение параметра a и увеличение параметра c . Это связано с тем, что замещение половины атомов $Tl(2)$ катионами Dy^{3+} приводит к усилению химической связи между атомами Dy^{3+} и $Te(2)$ и уменьшению соответствующих межатомных расстояний. В области составов >50 мол. % Tl_4DyTe_3 наблюдаются менее выраженные изменения параметров (уменьшение параметра a и увеличение параметра c). По-видимому, в этой области составов одновременно с замещением второй половины атомов $Tl(2)$ со степенью окисления +1 на диспрозий происходит также переход ионов Dy^{3+} в Dy^{2+} с несколько большим кристаллографическим радиусом [51]. В совокупности это приводит к менее выраженным изменениям параметров решетки, чем в области составов 0–50 мол. % Tl_4DyTe_3 .

Таким образом, составы Tl_9DyTe_6 и Tl_4DyTe_3 δ -фазы отличаются от других тем, что в них все атомы, включая Dy , имеют строго определенные кристаллографические позиции, что характерно для химического соединения. Кроме того, в Tl_9DyTe_6 диспрозий имеет степень окисления +3, а в Tl_4DyTe_3 – +2.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе синтезированы тройные соединения Tl_9DyTe_6 и Tl_4DyTe_3 – структурные аналоги Tl_5Te_3 . Показано, что они плавятся с разложением по перитектическим реакциям и кристаллизуются в тетрагональной структуре. Для определения полей первичной кристаллизации и гомогенности этих соединений изучены фазовые равновесия в системе Tl – Dy – Te в области составов Tl_2Te – Tl_5Te_3 – Tl_4DyTe_3 . Построены фазовые диаграммы боковых составляющих Tl_5Te_3 – Tl_4DyTe_3 и Tl_2Te – Tl_4DyTe_3 , некоторые внутренние политермические разрезы и изотермическое сечение при 300 К фазовой диаграммы, а также проекции поверхностей ликвидуса и солидуса. Установлено, что область гомогенности твердых растворов со структурой Tl_5Te_3 включает стехиометрические составы соединений Tl_9DyTe_6 и Tl_4DyTe_3 и занимает более 90% площади концентрационного треугольника Tl_2Te – Tl_5Te_3 – Tl_4DyTe_3 . На основе Tl_2Te образуется узкая область твердых растворов. Полученные соединения и твердые растворы представляют интерес как потенциальные термоэлектрические и магнитные материалы.

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 Донostiа (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

1. Кост М.Е., Шилов А.Л., Михеева В.И. Соединения редкоземельных элементов. Гидриды, бориды, карбиды, фосфиды, пниктиды, халькогениды, псевдогалогениды. М.: Наука, 1983. 272 с.
2. Рустамов П.Г., Алиев О.М., Алиев И.П., Эйнуллаев А.В. Хальколантанаты редких элементов. М.: Наука, 1989. 284 с.
3. Ярембаш Е.И., Елисеев А.А. Халькогениды редкоземельных элементов. М.: Наука, 1975. 250 с.
4. Balaram V. // Geoscience Frontiers. 2019. V. 10. № 4. P. 1285. <https://doi.org/10.1016/j.gsf.2018.12.005>

5. Huang H., Zhu J.-J. // *Analyst*. 2019. V. 144. P. 6789. <https://doi.org/10.1039/C9AN01562K>
6. Muthuselvam I.P., Nehru R., Babu K.R. et al. // *J. Physics: Condens. Matter*. 2019. V. 31. № 28. P. 285802. <https://doi.org/10.1088/1361-648X/ab1570>
7. Cheikh D., Hogan B.E., Vo T. et al. // *Joule*. 2018. V. 2. P. 698. <https://doi.org/10.1016/j.joule.2018.01.013>
8. Patil S.J., Lokhande A.C., Lee D.W. et al. // *J. Colloid Interface Sci*. 2017. V. 490. P. 147. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2016.11.020>
9. Zhou X.Z., Zhang K.H.L., Xiong J. et al. // *Nanotechnology*. 2016. V. 27. № 19. P. 192001. <https://doi.org/10.1088/0957-4484/27/19/192001>
10. Villars P., Prince A., Okamoto H. *Handbook of ternary alloy phase diagrams*. Materials Park, OH: ASM International, 1995 (10 Volume Set).
11. 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>
12. 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>
13. 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>
14. Schewe I., Böttcher P., Schnering H.G. // *Z. Kristallogr*. 1989. B. 188. S. 287.
15. Бабанлы М.Б., Ахмадыяр А., Кулиев А.А. // *Журн. неорганической химии*. 1985. Т. 30. № 4. С. 1051. [Babanly M.B., Akhmadyar A., Kuliev A.A. // *Russ. J. Inorg. Chem*. 1985. V. 30. P. 1051.]
16. Wacker K. // *Z. Kristallogr. Supple*. 1991. V. 3. P. 281.
17. Бабанлы М.Б., Ахмадыяр А., Кулиев А.А. // *Журн. неорганической химии*. 1985. Т. 30. № 9. С. 2356. [Babanly M.B., Akhmadyar A., Kuliev A.A. // *Russ. J. Inorg. Chem*. 1985. V. 30. № 9. P. 2356.]
18. Doert T., Böttcher P. // *Z. Kristallogr*. 1994. V. 209. P. 95.
19. Готук А.А., Бабанлы М.Б., Кулиев А.А. // *Неорганические материалы*. 1979. V. 15. № 8. P. 1062. [Gotuk A.A., Babanly M.B., Kuliev A.A. // *Inorg. Mater*. 1979. V. 15. № 8. P. 1062.]
20. Bradtmöller S., Böttcher P. // *Z. Anorg. Allg. Chem*. 1993. V. 619. P. 1155.
21. Blachnik R., Dreibach H.A. // *J. Solid State Chem*. 1984. V. 52. P. 53.
22. Doert Th., Asmuth R., Böttcher P. // *J. Alloys Compd*. 1994. V. 290. P. 151.
23. Бабанлы Д.М., Алиев З.С., Джафарлы Ф.Я. и др. // *Журн. неорганической химии*. 2011. Т. 56. № 3. С. 483. [Babanly D.M., Aliev Z.S., Dhafarly F.Ya. et al. // *Russ. J. Inorg. Chem*. 2011. V. 56. № 3. P. 442]. <https://doi.org/10.1134/s0036023611030065>
24. Babanly D.M., Tagiyev P.D.B. // *Chem. Probl*. 2018. № 2. P. 1538.
25. Shah W.H., Khan W.M. *Thermoelectric Properties of Chalcogenide System*. In: *Electromagnetic Field Radiation in Matter*. Intech Open. 2020. <https://doi.org/10.5772/intechopen.93248>
26. Kurosaki K., Takagiwa Y., Shi X. *Thermoelectric Materials. Principles and Concepts for Enhanced Properties*. Walter de Gruyter GmbH. 2020.
27. Shi Y., Sturm C., Kleinke H. // *J. Solid State Chem*. 2019. V. 270. P. 273. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2018.10.049>
28. Heinke F., Eisenburger L., Schlegel R. et al. // *Z. Anorg. Allg. Chem*. 2017. V. 643. P. 447. <https://doi.org/10.1002/zaac.20160044952>
29. Guo Q., Assoud A., Kleinke H. // *Materials Aspect of Thermoelectricity*. 2016. P. 405. <https://doi.org/10.1201/9781315197029-13>
30. Guo Q., Chan M., Kuropatwa B.A., Kleinke H. // *J. Appl. Phys*. 2014. V. 116. P. 183702. <https://doi.org/10.1063/1.4901460>
31. Kuropatwa B.A., Guo Q., Assoud A., Kleinke H. // *Z. Anorg. Allg. Chem*. 2014. V. 640. P. 774. <https://doi.org/10.1002/zaac.201300577>
32. Kurosaki K., Yamanaka S. // *Phys. Status Solidi A*. 2013. V. 210. № 1. P. 82. <https://doi.org/10.1002/pssa.201228680>
33. 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>
34. 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>
35. Reshak A.H., Alahmed Z.A., Barchiy I.E. et al. // *RSC Adv*. 2015. V. 5. P. 102173. <https://doi.org/10.1039/C5RA20956K>
36. Plucinski K.J., Sabov M., Fedorchuk A.O. et al. // *Opt. Quant. Electron*. 2015. V. 47. P. 185. <https://doi.org/10.1007/s11082-014-9899-x>
37. Arpino K.E., Wasser B.D., McQueen T.M. // *APL Mat*. 2015. V. 3. № 4. P. 041507. <https://doi.org/10.1063/1.4913392>
38. Niu C., Dai Y., Huang B. et al. *Frühjahrstagung der Deutschen Physikalischen Gesellschaft*. Dresden, Germany, 30 Mar 2014—4 Apr 2014.
39. Isaeva A., Doert Th., Autes G., Yazzyev O.V. *Search for new topological insulators among halogen-containing Tl₅Te₃ structural derivatives*. *New Trends in Topological Insulators*. 6–10 July 2015, Donostia-San Sebastian.
40. Имамалиева С.З., Садыгов Ф.М., Бабанлы М.Б. // *Неорганические материалы*. 2008. Т. 44. № 9. С. 1054. [Imamaliyeva S.Z., Sadygov F.M., Babanly M.B. // *Inorg. Mater*. 2008. V. 44. № 9. P. 935.] <https://doi.org/10.1134/s0020168508090070>

41. *Бабанлы М.Б., Имамалиева С.З., Бабанлы Д.М., Садыгов Ф.М.* // Азерб. хим. журн. 2009. № 1. С. 122.
42. *Имамалиева С.З., Гасанлы Т.М., Садыгов Ф.М. и др.* // Журн. неорган. химии. 2018. Т. 63. № 2. С. 251. [*Imatallyeva S.Z., Gasanly T.M., Sadygov F.M.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2018. V. 63. № 2. P. 262.] <https://doi.org/10.1134/S0036023618020079>
43. *Имамалиева С.З., Гасанлы Т.М., Зломанов В.П., Бабанлы М.Б.* // Неорган. материалы. 2017. Т. 53. № 4. С. 354. [*Imatallyeva 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>
44. *Imatallyeva S.Z., Mekhdiyeva I.F., Amiraslanov I.R., Babanlı M.B.* // J. Phase Equilibria Diffus. 2017. V. 38. № 5. P. 764. <https://doi.org/10.1007/s11669-017-0564-5>
45. *Isaeva A., Schoenemann R., Doert T.* // Crystals. 2020. V. 10. P. 277. <https://doi.org/10.3390/cryst10040277>
46. *Guo Q., Kleinke H.* // J. Alloys Compd. 2015. V. 630. P. 37. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2015.01.025>
47. *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>
48. *Bangarigadu-Sanasy S., Sankar C.R., Schlender P., Kleinke H.* // J. Alloys Compd. 2013. V. 549. P. 126. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2012.09.023>
49. *Асадов М.М., Бабанлы М.Б., Кулиев А.А.* // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1977. Т. 13. № 8. С. 1407. [*Asadov M.M., Babanly M.B., Kuliev A.A.* // Izv. Akad. Nauk SSSR, Neorg. Mater. 1977. V. 13. № 8. P. 1407.]
50. *Cerny R., Joubert J., Filinchuk Y., Feutelais Y.* // Acta Crystallogr., Sect. C. 2002. V. 58. № 5. P. 163. <https://doi.org/10.1107/S0108270102005085>
51. *Shannon R.D.* // Acta Crystallogr., Sect. A. 1976. V. 32. P. 751.