

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ  
НЕОРГАНИЧЕСКИХ СИСТЕМ

УДК 544.31:546.57.81'23

ДИАГРАММА ТВЕРДОФАЗНЫХ РАВНОВЕСИЙ СИСТЕМЫ  
SnSe–Sb<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>–Se И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА  
СЕЛЕНИДОВ ОЛОВА-СУРЬМЫ

© 2021 г. Э. Н. Исмаилова<sup>a</sup>, Л. Ф. Машадиева<sup>a</sup>, Д. М. Бабанлы<sup>a, b</sup>,  
А. В. Шевельков<sup>c</sup>, М. Б. Бабанлы<sup>a, \*</sup>

<sup>a</sup>Институт катализа и неорганической химии НАН Азербайджана,  
пр-т Г. Джавида, 113, Баку, AZ-1148 Азербайджан

<sup>b</sup>Азербайджанский государственный университет нефти и промышленности,  
пр-т Азадлыг, 16/21, Баку, AZ-1010 Азербайджан

<sup>c</sup>Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова,  
Ленинские горы, 1, Москва, 119991 Россия

\*e-mail: babanlymb@gmail.com

Поступила в редакцию 06.07.2020 г.

После доработки 31.08.2020 г.

Принята к публикации 01.09.2020 г.

Методами электродвижущих сил (ЭДС) и рентгенофазового анализа изучена система SnSe–Sb<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>–Se, построена диаграмма твердофазных равновесий при 400 К. Из данных измерений ЭДС концентрационных цепей относительно электрода SnSe в интервале температур 300–450 К вычислены парциальные термодинамические функции SnSe в различных фазовых областях исследуемой системы. На основании этих данных с использованием соответствующих термодинамических функций SnSe и Sb<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> рассчитаны парциальные молярные функции олова в сплавах и стандартные термодинамические функции образования, а также стандартные энтропии соединений SnSe<sub>2</sub>, Sn<sub>2</sub>Sb<sub>6</sub>Se<sub>11</sub>, SnSb<sub>2</sub>Se<sub>4</sub> и Sn<sub>2</sub>Sb<sub>2</sub>Se<sub>5</sub>.

**Ключевые слова:** селениды олова, селениды олова-сурьмы, фазовая диаграмма, метод ЭДС, термодинамические свойства

DOI: 10.31857/S0044457X21010049

## ВВЕДЕНИЕ

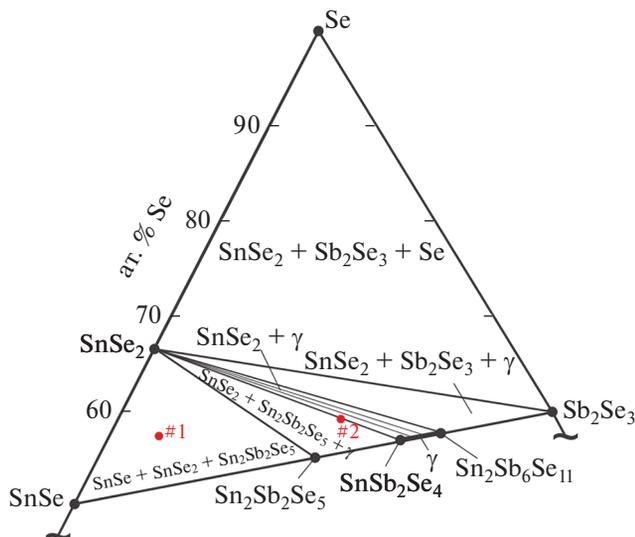
Бинарные и тройные соединения, образующиеся в системах A<sup>IV</sup>–B<sup>V</sup>–X (A<sup>IV</sup> = Ge, Sn, Pb; B<sup>V</sup> = Sb, Bi; X = Se, Te), относятся к числу перспективных функциональных материалов [1–5]. Многие из этих соединений, в частности тетрадимитоподобные фазы типа A<sup>IV</sup>B<sup>V</sup>Te<sub>4</sub>, A<sup>IV</sup>B<sup>V</sup>Te<sub>7</sub>, A<sup>IV</sup>B<sup>V</sup>Te<sub>10</sub> и др., имеют высокие термоэлектрические характеристики [6–11]. Недавние исследования показали, что последние являются также трехмерными топологическими изоляторами и чрезвычайно перспективны для использования в спинтронике, квантовых вычислениях, медицине, системах безопасности и т.д. [12–19].

Для разработки методик и оптимизации условий синтеза и выращивания кристаллов многокомпонентных фаз необходимо наличие надежных данных по фазовым равновесиям в соответствующих системах и термодинамическим функциям образующихся в них фаз [20–27]. Ранее в работах [28–32] были проведены комплексные исследования фа-

зовых равновесий в системах A<sup>IV</sup>–B<sup>V</sup>–X и термодинамических свойств образующихся в них тройных соединений и твердых растворов методом электродвижущих сил (ЭДС).

В настоящей работе представлены результаты подобного комплексного исследования системы Sn–Sb–Se в области составов SnSe–Sb<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>–Se.

Фазовые равновесия в тройной системе Sn–Sb–Se исследовали в работах [33–37]. Построены политермические разрезы SnSe<sub>2</sub>–Sb<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> и SnSe–Sb<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>, некоторые изотермические сечения фазовой диаграммы и проекция поверхности ликвидуса. Показано, что система SnSe<sub>2</sub>–Sb<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> имеет диаграмму состояния простого эвтектического типа [33]. Результаты работ [34–37] по системе SnSe–Sb<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> существенно отличаются друг от друга. Согласно [34], в системе SnSe–Sb<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> образуется одно конгруэнтно плавящееся тройное соединение Sn<sub>2</sub>Sb<sub>6</sub>Se<sub>11</sub>. Авторы [35] утверждают, что в данной системе образуются два соединения состава Sn<sub>2</sub>Sb<sub>6</sub>Se<sub>11</sub> и Sn<sub>2</sub>Sb<sub>2</sub>Se<sub>5</sub>. В [36] показано



**Рис. 1.** Диаграмма твердофазных равновесий системы SnSe–Sb<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>–Se. #1 и #2 – составы образцов, порошковые дифрактограммы которых приведены на рис. 2.

образование только одного тройного соединения SnSb<sub>2</sub>Se<sub>4</sub>. Авторы работы [37] предполагают, что соединения Sn<sub>2</sub>Sb<sub>6</sub>Se<sub>11</sub> и SnSb<sub>2</sub>Se<sub>4</sub> лежат в области гомогенности одной фазы. К этому же заключению привело наше недавнее исследование по уточнению фазовой диаграммы системы SnSe–Sb<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> [38]. Было показано, что в системе SnSe–Sb<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> образуется тройное соединение Sn<sub>2</sub>Sb<sub>2</sub>Se<sub>5</sub> и промежуточная  $\gamma$ -фаза с областью гомогенности 48–60 мол. % Sb<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>. В эту область входят стехиометрические составы тройных соединений SnSb<sub>2</sub>Se<sub>4</sub> и Sn<sub>2</sub>Sb<sub>6</sub>Se<sub>11</sub>, ранее указанных в [34–37].

Соединения Sn<sub>2</sub>Sb<sub>2</sub>Se<sub>5</sub> и SnSb<sub>2</sub>Se<sub>4</sub> кристаллизуются в орторомбической решетке [38–40].

Мы не обнаружили какие-либо данные по термодинамическим свойствам тройных соединений системы Sn–Sb–Se.

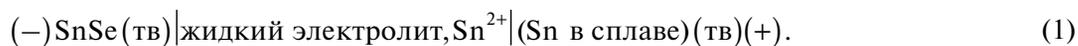
### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для проведения экспериментов сначала синтезировали бинарные соединения SnSe и Sb<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>

методом прямого сплавления элементарных компонентов. Использовали олово, сурьму и селен высокой степени чистоты фирмы Evochem Advanced Materials GmbH (Германия). Синтез проводили в вакуумированных ( $\sim 10^{-2}$  Па) кварцевых ампулах при температуре несколько выше (20–30 К) температур плавления синтезируемых соединений. Учитывая высокую упругость паров селена при температуре плавления SnSe, синтез этого соединения проводили в двухзонном режиме. Температура горячей зоны составляла 1200 К, холодной – 900 К, что несколько ниже температуры кипения селена (958 К) [41]. Sb<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> синтезировали в однозонной печи при  $\sim 950$  К. Полученные бинарные соединения идентифицировали методами ДТА (Netzsch 404 F1 Pegasus system) и РФА (дифрактометр D2 Phaser фирмы Bruker).

Для планирования исследований нами на основании литературных данных по фазовым равновесиям в системах Sn(Sb)–Se [42] и SnSe(SnSe<sub>2</sub>)–Sb<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> [33, 38] построена диаграмма твердофазных равновесий системы SnSe–Sb<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>–Se (рис. 1). Правильность построения этой диаграммы контролировали рентгенофазовым анализом выборочных сплавов, приготовленных сплавлением синтезированных и идентифицированных бинарных соединений SnSe, Sb<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> и элементарного селена в условиях вакуума ( $10^{-2}$  Па). В качестве примера на рис. 2 приведены порошковые дифрактограммы равновесных сплавов из фазовых областей Sn<sub>2</sub>Sb<sub>2</sub>Se<sub>5</sub> + SnSe + SnSe<sub>2</sub> (сплав 1) и (SnSb<sub>2</sub>Se<sub>4</sub>) + SnSe<sub>2</sub> (сплав 2). Видно, что фазовые составы этих сплавов находятся в соответствии с фазовой диаграммой (рис. 1). Отметим, что полученная нами картина твердофазных равновесий при 400 К отличается от результатов работы [36], согласно которой в подсистеме SnSe–Sb<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>–Se при 673.2 К образуется только одно тройное соединение SnSb<sub>2</sub>Se<sub>4</sub>, которое сосуществует с бинарными соединениями SnSe, SnSe<sub>2</sub>, Sb<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> и образует трехфазные области SnSe + SnSe<sub>2</sub> + SnSb<sub>2</sub>Se<sub>4</sub> и SnSe<sub>2</sub> + SnSb<sub>2</sub>Se<sub>4</sub> + Sb<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>.

Для термодинамического исследования системы SnSe–Sb<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>–Se были составлены концентрационные цепи типа



Как и в работах [29, 30], концентрационные цепи относительно оловянного электрода оказались необратимыми – значения ЭДС непрерывно падали в течение опытов. По-видимому, это обусловлено химическим взаимодействием между электродами через электролит, приводящим к изменению их состава.

Правыми электродами в цепях типа (1) служили равновесные сплавы из трехфазной области SnSe + SnSe<sub>2</sub> + Se и вдоль квазибинарного разреза SnSe–Sb<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> (составы 30, 35, 47, 50, 55, 62, 80 и 90 мол. % Sb<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> с 1 ат. % избытком селена), приготовленные вышеуказанным способом. Учитывая важность равновесности электрод-сплавов,

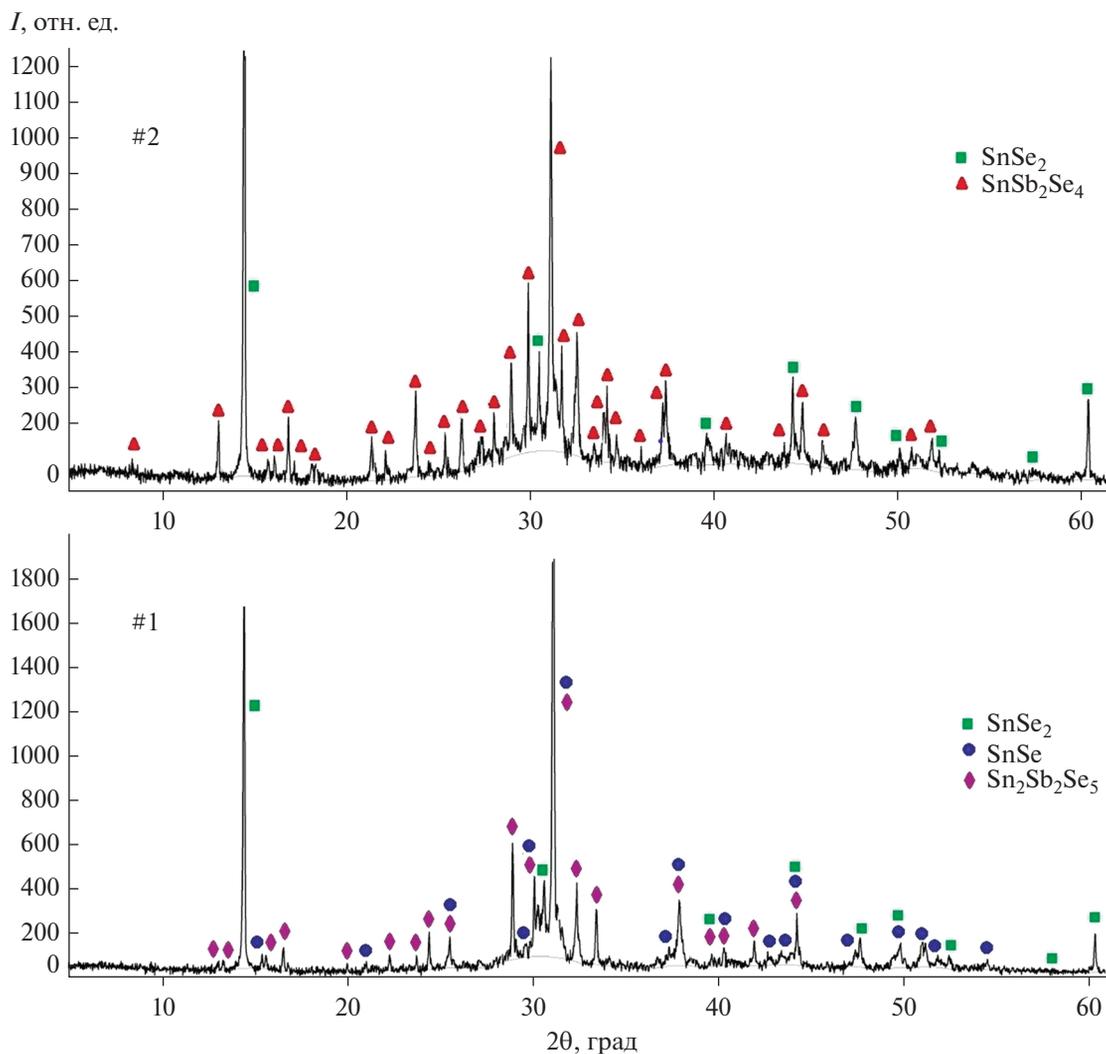


Рис. 2. Порошковые дифрактограммы сплавов 1 и 2 на рис. 1.

литые образцы подвергали термическому отжигу при 750 К (500 ч) и дополнительно при 400 К (100 ч). Фазовые составы отожженных сплавов контролировали методом РФА. Electrodes готовили прессованием стертых в порошок SnSe (левый электрод) и отожженных сплавов из вышеуказанных фазовых областей (правые электроды) в виде таблеток диаметром  $\sim 5$  мм и толщиной 2–3 мм на молибденовые проволоки, использованные в качестве токоотводов в электрохимической ячейке.

Электролитом служил глицериновый раствор KCl с добавлением 0.5 мас. % SnCl<sub>2</sub>. Учитывая недопустимость присутствия влаги и кислорода в электролите, глицерин (ч. д. а.) тщательно обезвоживали и обезгаживали откачкой при температуре  $\sim 400$  К, использовали безводные, химически чистые соли.

Следует отметить, что метод ЭДС с глицериновым электролитом успешно применяется для

термодинамического исследования бинарных и более сложных металлических, полупроводниковых и др. систем [28–32, 43–46].

Методики сборки электрохимической ячейки и измерений ЭДС подробно описаны в [43, 47]. Измерения ЭДС проводили в ячейке с инертной атмосферой с помощью высокоомного цифрового вольтметра Keithley 2100 6 1/2 Digit Multimeter в интервале температур 300–450 К.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Измерения ЭДС цепей типа (1) привели к воспроизводимым результатам, находящимся в полном соответствии с диаграммой твердофазных равновесий системы SnSe–Sb<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>–Se. В пределах каждой трехфазной области при заданной температуре численные значения ЭДС одинаковы (с точностью  $\pm 0.5$  мВ) независимо от общего состава

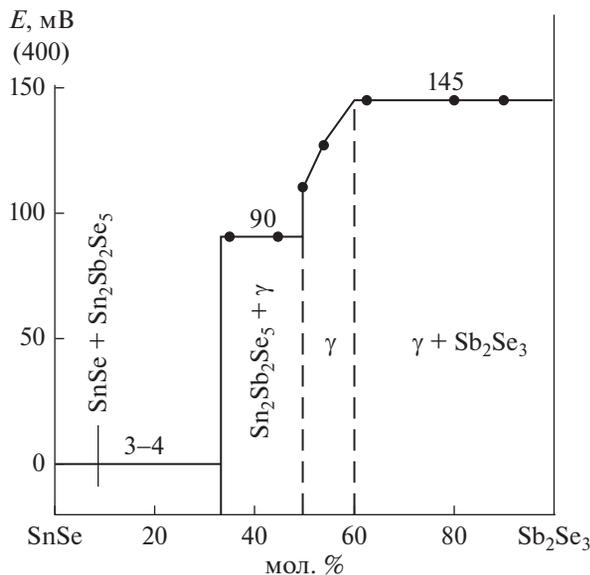


Рис. 3. Зависимость ЭДС цепей типа (1) при температуре 400 К от состава в системе SnSe–Sb<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>.

сплавов – правых электродов. Зависимость  $E$ – $x$  вдоль разреза SnSe–Sb<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> представлена на рис. 3, из которого видно, что на границе раздела двухфазных областей SnSe + Sn<sub>2</sub>Sb<sub>2</sub>Se<sub>5</sub> и Sn<sub>2</sub>Sb<sub>2</sub>Se<sub>5</sub> +  $\gamma$  ЭДС меняется скачкообразно, в пределах области гомогенности  $\gamma$ -фазы является функцией состава, а в двухфазных полях остается постоянной. Для всех изученных электрод-сплавов температурные зависимости ЭДС имеют линейный характер (рис. 4). Учитывая это, полученные экспериментальные данные были обработаны с помощью компьютерной программы Microsoft Office Excel 2003 методом наименьших квадратов в приближении линейной температурной зависимости ЭДС. Ход расчетов для трехфазной области  $\gamma$  + SnSe<sub>2</sub> + Sb<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> приведен в табл. 1. Полученные линейные уравнения представлены в табл. 2 в виде

$$E = a + bT \pm t \left[ \frac{S_E^2}{n} + \frac{S_E^2(T - \bar{T})^2}{\sum (T_i - \bar{T})^2} \right]^{1/2}, \quad (2)$$

рекомендованном в современной литературе [44]. В уравнении (2)  $n$  – число пар значений  $E$  (мВ) и  $T$  (К);  $S_E$  и  $S_b$  – дисперсии отдельных измерений ЭДС и постоянной  $b$ ;  $\bar{T}$  – средняя температура;  $t$  – критерий Стьюдента. При доверительном уровне 95% и числе экспериментальных точек  $n \geq 20$  критерий Стьюдента  $t \leq 2$ .

Из данных табл. 2 по соотношениям [43, 44]:

$$\Delta \bar{G}_{\text{SnSe}} = -zFE,$$

$$\Delta \bar{S}_{\text{SnSe}} = zF \left( \frac{\partial E}{\partial T} \right)_P = zFb,$$

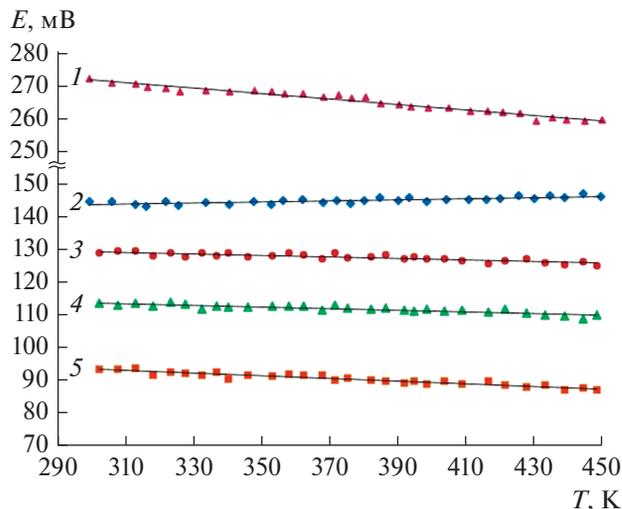


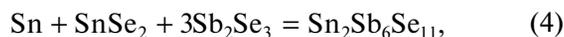
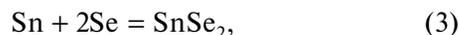
Рис. 4. Зависимости ЭДС цепей типа (1) от температуры в некоторых фазовых областях системы Sn–Sb–Se: 1 – SnSe<sub>2</sub> + Sb<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> + Se; 2 –  $\gamma$ (60 мол. % Sb<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>) + SnSe<sub>2</sub> + Sb<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>; 3 –  $\gamma$ (55 мол. % Sb<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>) + SnSe<sub>2</sub>; 4 –  $\gamma$ (50 мол. % Sb<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>) + SnSe<sub>2</sub>; 5 – Sn<sub>2</sub>Sb<sub>2</sub>Se<sub>5</sub> + SnSb<sub>2</sub>Se<sub>4</sub> + SnSe<sub>2</sub>.

$$\Delta \bar{H}_{\text{SnSe}} = -zF \left[ E - T \left( \frac{\partial E}{\partial T} \right)_P \right] = -zFa$$

были рассчитаны парциальные молярные термодинамические функции компонента SnSe в сплавах при 298 К (табл. 3).

Комбинированием данных табл. 3 с относительными парциальными термодинамическими функциями Sn в SnSe [48] (табл. 4) рассчитаны значения парциальных молярных функций олова в указанных фазовых областях, которые приведены в табл. 4.

Нетрудно показать, что парциальные молярные функции олова в трехфазных областях SnSe<sub>2</sub> + Sb<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> + Se,  $\gamma$ (Sn<sub>2</sub>Sb<sub>6</sub>Se<sub>11</sub>) + SnSe<sub>2</sub> + Sb<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> и Sn<sub>2</sub>Sb<sub>2</sub>Se<sub>5</sub> +  $\gamma$ (SnSb<sub>2</sub>Se<sub>4</sub>) + SnSe<sub>2</sub> являются термодинамическими функциями следующих потенциалообразующих реакций (все вещества кристаллические):



В соответствии с этими реакциями интегральные термодинамические функции соединений SnSe<sub>2</sub>, Sn<sub>2</sub>Sb<sub>6</sub>Se<sub>11</sub> и Sn<sub>2</sub>Sb<sub>2</sub>Se<sub>5</sub> были вычислены по соотношениям:

$$\Delta_f Z^\circ(\text{SnSe}_2) = \Delta \bar{Z}_{\text{Sn}}, \quad (6)$$

$$S^\circ(\text{SnSe}_2) = \Delta \bar{S}_{\text{Sn}} + S^\circ(\text{Sn}) + 2S^\circ(\text{Se}), \quad (7)$$

**Таблица 1.** Результаты компьютерной обработки данных измерений ЭДС в фазовой области  $\gamma + \text{SnSe}_2 + \text{Sb}_2\text{Se}_3$  для получения линейного уравнения температурной зависимости ЭДС типа (2)

Составляющие уравнения $E = a + bT \pm t[(S_E^2/n) + S_b^2(T - \bar{T})^2]^{1/2}$							
$T_i, \text{K}$	$E_i, \text{mV}$	$T_i - \bar{T}$	$E_i(T_i - \bar{T})$	$(T_i - \bar{T})^2$	$\bar{E}$	$E_i - \bar{E}$	$(E_i - \bar{E})^2$
299.2	144.62	-77.77	-11247.58	6048.69	143.63	0.99	0.99
305.8	144.71	-71.17	-10299.49	5065.64	143.74	0.97	0.95
312.6	143.64	-64.37	-9246.59	4143.93	143.85	-0.21	0.04
316.1	143.22	-60.87	-8718.28	3705.56	143.91	-0.69	0.47
321.7	144.55	-55.27	-7989.76	3055.14	144.00	0.55	0.30
325.6	143.27	-51.37	-7360.26	2639.22	144.06	-0.79	0.63
333.4	144.43	-43.57	-6293.30	1898.64	144.19	0.24	0.06
340.3	143.55	-36.67	-5264.46	1344.93	144.31	-0.76	0.58
347.5	144.61	-29.47	-4262.14	868.68	144.43	0.18	0.03
352.7	143.68	-24.27	-3487.59	589.19	144.51	-0.83	0.70
356.3	144.83	-20.67	-2994.12	427.39	144.57	0.26	0.07
361.8	145.02	-15.17	-2200.44	230.23	144.67	0.35	0.13
367.9	144.31	-9.07	-1309.37	82.33	144.77	-0.46	0.21
372.1	144.96	-4.87	-706.44	23.75	144.84	0.12	0.02
376	144.14	-0.97	-140.30	0.95	144.90	-0.76	0.58
380.2	144.77	3.23	467.12	10.41	144.97	-0.20	0.04
384.5	145.81	7.53	1097.46	56.65	145.04	0.77	0.59
390	144.81	13.03	1886.39	169.69	145.13	-0.32	0.11
393.3	145.92	16.33	2382.39	266.56	145.19	0.73	0.53
398.4	144.68	21.43	3100.01	459.10	145.27	-0.59	0.35
404.3	145.14	27.33	3966.19	746.75	145.37	-0.23	0.05
410.7	145.03	33.73	4891.38	1137.49	145.48	-0.45	0.20
415.9	145.22	38.93	5652.93	1515.29	145.56	-0.34	0.12
420.1	145.44	43.13	6272.34	1859.91	145.63	-0.19	0.04
425.4	146.48	48.43	7093.54	2345.14	145.72	0.76	0.57
430.1	145.51	53.13	7730.46	2822.44	145.80	-0.29	0.08
434.7	146.37	57.73	8449.45	3332.37	145.88	0.49	0.24
438.8	145.81	61.83	9014.95	3822.54	145.94	-0.13	0.02
444.3	146.88	67.33	9888.94	4532.88	146.04	0.84	0.71
449.5	146.12	72.53	10597.60	5260.12	146.12	0.00	0.00
$\bar{T} = 376.97$	$\bar{E} = 144.92$		$\sum(T_i - \bar{T}) = 971.05$	$\sum(T_i - \bar{T})^2 = 58461.60$			$\sum(E_i - \bar{E})^2 = 9.41$

$$\Delta_f Z(\text{Sn}_2\text{Sb}_6\text{Se}_{11}) = \Delta \bar{Z}_{\text{Sn}} + \Delta_f Z^\circ(\text{SnSe}_2) + 3\Delta_f Z^\circ(\text{Sb}_2\text{Se}_3), \quad (8)$$

$$S^\circ(\text{Sn}_2\text{Sb}_6\text{Se}_{11}) = \Delta \bar{S}_{\text{Sn}} + S^\circ(\text{Sn}) + S^\circ(\text{SnSe}_2) + 3S^\circ(\text{Sb}_2\text{Se}_3), \quad (9)$$

$$\Delta_f Z(\text{Sn}_2\text{Sb}_2\text{Se}_5) = 0.5\Delta \bar{Z}_{\text{Sn}} + 0.5\Delta_f Z^\circ(\text{SnSe}_2) + \Delta_f Z^\circ(\text{SnSb}_2\text{Se}_4), \quad (10)$$

$$S^\circ(\text{Sn}_2\text{Sb}_2\text{Se}_5) = 0.5\Delta \bar{S}_{\text{Sn}} + 0.5S^\circ(\text{Sn}) + 0.5S^\circ(\text{SnSe}_2) + S^\circ(\text{SnSb}_2\text{Se}_4). \quad (11)$$

В уравнениях (6), (8), (10)  $Z \equiv G$ ,  $H$ . Стандартные интегральные термодинамические функции  $\gamma$ -фазы стехиометрического состава  $\text{SnSb}_2\text{Se}_4$  вычислены интегрированием уравнения Гиббса–Дюгема по лучевой прямой, исходящей из вершины Sn концентрационного треугольника и проходящей через состав  $\text{SnSb}_2\text{Se}_4$  [43].

**Таблица 2.** Уравнения температурной зависимости ЭДС ( $T = 300\text{--}450$  К) для сплавов системы Sn–Sb–Se

Фазовая область	$E, \text{ мВ} = a + bT \pm 2\tilde{S}_E(T)$
SnSe <sub>2</sub> + Sb <sub>2</sub> Se <sub>3</sub> + Se	$296.41 - 0.0825T \pm 2 \left[ \frac{0.49}{30} + 8.4 \times 10^{-6} (T - 376.97)^2 \right]^{1/2}$
$\gamma$ + SnSe <sub>2</sub> + Sb <sub>2</sub> Se <sub>3</sub>	$138.66 + 0.0166T \pm 2 \left[ \frac{0.31}{30} + 5.4 \times 10^{-6} (T - 376.97)^2 \right]^{1/2}$
$\gamma$ + SnSe <sub>2</sub>	$136.68 - 0.0240T \pm 2 \left[ \frac{0.31}{30} + 5.5 \times 10^{-6} (T - 374.28)^2 \right]^{1/2}$
SnSb <sub>2</sub> Se <sub>4</sub> + SnSe <sub>2</sub>	$121.42 - 0.0252T \pm 2 \left[ \frac{0.33}{30} + 6.0 \times 10^{-6} (T - 374.28)^2 \right]^{1/2}$
Sn <sub>2</sub> Sb <sub>2</sub> Se <sub>5</sub> + SnSb <sub>2</sub> Se <sub>4</sub> + SnSe <sub>2</sub>	$105.70 - 0.0402T \pm 2 \left[ \frac{0.30}{30} + 5.4 \times 10^{-6} (T - 374.28)^2 \right]^{1/2}$

**Таблица 3.** Парциальные термодинамические функции SnSe в сплавах системы Sn–Sb–Se при 298.15 К

Фазовая область	$-\Delta\bar{G}_{\text{SnSe}}$	$-\Delta\bar{H}_{\text{SnSe}}$	$\Delta\bar{S}_{\text{SnSe}},$ Дж К <sup>-1</sup> моль <sup>-1</sup>
	кДж/моль		
SnSe <sub>2</sub> + Sb <sub>2</sub> Se <sub>3</sub> + Se	$52.45 \pm 0.10$	$57.20 \pm 0.43$	$-15.93 \pm 1.12$
$\gamma$ + SnSe <sub>2</sub> + Sb <sub>2</sub> Se <sub>3</sub>	$27.71 \pm 0.08$	$26.76 \pm 0.34$	$3.21 \pm 0.89$
$\gamma$ + SnSe <sub>2</sub>	$24.99 \pm 0.08$	$26.38 \pm 0.34$	$-4.64 \pm 0.90$
SnSb <sub>2</sub> Se <sub>4</sub> + SnSe <sub>2</sub>	$21.98 \pm 0.08$	$23.43 \pm 0.36$	$-4.85 \pm 0.94$
Sn <sub>2</sub> Sb <sub>2</sub> Se <sub>5</sub> + SnSb <sub>2</sub> Se <sub>4</sub> + SnSe <sub>2</sub>	$18.09 \pm 0.08$	$20.40 \pm 0.34$	$-7.75 \pm 0.90$

**Таблица 4.** Парциальные термодинамические функции олова в сплавах системы Sn–Sb–Se при 298.15 К

Фазовая область	$-\Delta\bar{G}_{\text{Sn}}$	$-\Delta\bar{H}_{\text{Sn}}$	$K\Delta\bar{S}_{\text{Sn}},$ Дж К <sup>-1</sup> моль <sup>-1</sup>
	кДж/моль		
SnSe + SnSe <sub>2</sub> [43]	$67.51 \pm 0.10$	$65.00 \pm 0.44$	$8.39 \pm 1.16$
SnSe <sub>2</sub> + Sb <sub>2</sub> Se <sub>3</sub> + Se	$119.96 \pm 0.20$	$122.20 \pm 0.87$	$-7.54 \pm 2.28$
$\gamma$ + SnSe <sub>2</sub> + Sb <sub>2</sub> Se <sub>3</sub>	$95.22 \pm 0.18$	$91.76 \pm 0.78$	$11.60 \pm 2.05$
$\gamma$ + SnSe <sub>2</sub>	$92.20 \pm 0.18$	$91.38 \pm 0.78$	$3.76 \pm 2.06$
SnSb <sub>2</sub> Se <sub>4</sub> + SnSe <sub>2</sub>	$89.49 \pm 0.18$	$88.43 \pm 0.80$	$3.56 \pm 2.10$
Sn <sub>2</sub> Sb <sub>2</sub> Se <sub>5</sub> + SnSb <sub>2</sub> Se <sub>4</sub> + SnSe <sub>2</sub>	$85.60 \pm 0.18$	$85.40 \pm 0.78$	$0.67 \pm 2.06$

При расчетах интегральных термодинамических функций тройных фаз использованы литературные данные по соответствующим термодинамическим характеристикам Sb<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> (табл. 5), а также значения стандартных энтропий олова ( $51.55 \pm 0.21$  Дж К<sup>-1</sup> моль<sup>-1</sup>) и селена ( $42.13 \pm 0.21$  Дж К<sup>-1</sup> моль<sup>-1</sup>), приведенные в [49]. Используемые при расчетах стандартные интегральные термодинамические функции Sb<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> являются взаимосогласованными и вполне надежными. Значения стандартных теплоты образования и

энтропии (табл. 5), рекомендованные в различных справочниках [49–53], согласуются между собой и практически совпадают с калориметрическими данными [54], а стандартная свободная энергия образования Гиббса рассчитана нами из этих величин.

В расчетах по соотношениям (10) и (11) использованы полученные нами данные для  $\gamma$ -фазы состава SnSb<sub>2</sub>Se<sub>4</sub> (табл. 5).

Погрешности находили методом накопления ошибок.

**Таблица 5.** Стандартные интегральные термодинамические функции бинарных и тройных соединений в подсистеме SnSe–Sb<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>–Se

Соединение	$-\Delta_f G^\circ$	$-\Delta_f H^\circ$	$\Delta_f S^\circ$	$S^\circ$	Источник
	298 К				
	кДж/моль		Дж К <sup>-1</sup> моль <sup>-1</sup>		
Sb <sub>2</sub> Se <sub>3</sub>	125.9 ± 3.0	127.6 ± 1.3	–	212.1 ± 3.3	[44–47]
SnSe <sub>2</sub>		127.6 ± 1.1			[48]
	120.0 ± 0.3	122.2 ± 0.9	–7.5 ± 2.3	128.3 ± 3.0	Наст. работа
	119.7 ± 0.1	121.3 ± 0.4		130.4 ± 1.7	[43]
	119.7 ± 0.2	124.7 ± 1.2	–		[49]
		119.0 ± 4.2			[50]
	110.0	117.2		111.7	[46]
Sn <sub>2</sub> Sb <sub>6</sub> Se <sub>11</sub>		124.7 ± 8.4		118.0	[45]
		82.4			[44]
	91.4	82.4		119.0 ± 4.2	[47]
	592.9 ± 9.4	596.9 ± 5.2	–13.1 ± 5.5	827.8 ± 15.2	Наст. работа
SnSb <sub>2</sub> Se <sub>4</sub>	232.8 ± 3.2	234.9 ± 2.4	–6.7 ± 3.9	306.5 ± 6.0	Наст. работа
Sn <sub>2</sub> Sb <sub>2</sub> Se <sub>5</sub>	335.4 ± 3.4	338.6 ± 3.3	–3.5 ± 6.1	396.8 ± 8.6	Наст. работа

Результаты, полученные нами для SnSe<sub>2</sub>, находятся в соответствии с данными [48, 50, 51, 54] и значительно выше величин, приведенных в [49, 52], которые, по-видимому, являются заниженными.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Представлены результаты комплексного исследования твердофазных равновесий в системе SnSe–Sb<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>–Se и термодинамических свойств промежуточных фаз методами ЭДС и РФА. Построена диаграмма твердофазных равновесий исследуемой системы при комнатной температуре, отличающаяся от результатов недавно опубликованной работы [36]. Измерением ЭДС обратимых концентрационных относительно электрода SnSe цепей в интервале температур 300–450 К получены линейные уравнения температурной зависимости ЭДС в некоторых трехфазных областях и вычислены парциальные термодинамические функции SnSe в сплавах. На основании этих данных с использованием соответствующих термодинамических функций SnSe и Sb<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> рассчитаны парциальные молярные функции олова в сплавах и стандартные термодинамические функции образования, а также стандартные энтропии соединений SnSe<sub>2</sub>, Sn<sub>2</sub>Sb<sub>6</sub>Se<sub>11</sub>, SnSb<sub>2</sub>Se<sub>4</sub> и Sn<sub>2</sub>Sb<sub>2</sub>Se<sub>5</sub>. Полученные результаты для SnSe<sub>2</sub> дополняют имеющиеся в литературе данные, а термодинамические функции тройных фаз определены нами впервые.

### ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках международной совместной научно-исследовательской лаборатории “Перспективные материалы для спинтроники и квантовых вычислений”, созданной на базе Института катализа и неорганической химии НАН Азербайджана и Международного физического центра Donostia (Испания), и при частичной финансовой поддержке Фонда развития науки при Президенте Азербайджанской Республики (грант EIF-BGM-4-RFTF-1/2017-21/11/4-M-12).

### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Alonso-Vante N.* // Springer Inter. Publish. AG, 2018. P. 226. <https://doi.org/10.1007/978-3-319-89612-0>
2. *Applications of Chalcogenides: S, Se, and Te* / Ed. Ahluwalia G.K. Cham. Springer, 2016. P. 461. <https://doi.org/10.1007/978-3-319-41190-3>
3. *Sanghoon X.L., Tengfei L.J., Zhang L.Y.-H.* Chalcogenide. From 3D to 2D and Beyond. Elsevier, 2019. P. 398. <https://doi.org/10.1016/C2017-0-03585-1>
4. *Chalcogenides: Advances in Research and Applications* / Ed. Nova P.W. 2018. P. 111.
5. *Greenberg E., Hen B., Layek S. et al.* // J. Phys. Rev. B. 2017. V. 95. № 6. P. 064514-5. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.95.064514>

6. *Matsumoto R., Hou Z., Hara H. et al.* // Appl. Phys. Express. 2018. V. 11. № 9. P. 093101-4. <https://doi.org/10.7567/APEX.11.093101>
7. *Kosuga A., Nakai K., Matsuzawa M. et al.* // J. Alloys Compd. 2015. V. 618. P. 463. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2014.08.183>
8. *Zemskov V.S., Shelimova L.E., Konstantinov P.P. et al.* // Inorg. Mater. Appl. Res. 2013. V. 4. P. 77. <https://doi.org/10.1134/S2075113313020196>
9. *Von R.F., Schilling A., Cava R.J.* // J. Phys.: Condens. Matter. 2013. V. 25. № 7. P. 075804. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/25/7/075804>
10. *Quang T.V., Kim M.* // J. Korean Phys. Soc. 2019. V. 74. № 3. P. 256. <https://doi.org/10.3938/jkps.74.256>
11. *Kuropatwa B.A., Kleinke H.* // Z. Anorg. Allg. Chem. 2012. V. 638. № 15. P. 2640. <https://doi.org/10.1002/zaac.201200284>
12. *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>
13. *Shvets I.A., Klimovskikh I.I., Aliev Z.S. et al.* // J. Phys. Rev. B. 2019. V. 100. P. 195127-5. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.100.195127>
14. *Vergniory M.G., Menshchikova T.V., Silkin I.V. et al.* // J. Phys. Rev. B. 2015. V. 92. № 4. <https://doi.org/10.1103/physrevb.92.045134>
15. *Pacile D., Ereemeev S.V., Caputo M. et al.* // J. Phys. Stat. Sol. (RRL) - Rapid Research Letters. 2018. P. 1800341-8. <https://doi.org/10.1002/pssr.201800341>
16. *Papagno M., Ereemeev S., Fujii J. et al.* // ACS Nano. 2016. V. 10. P. 3518. <https://doi.org/10.1021/acsnano.5b07750>
17. *Hattori Y., Tokumoto Y., Kimoto K. et al.* // Sci. Rep. 2020. V. 10. № 1. <https://doi.org/10.1038/s41598-020-64742-6>
18. *Shvets I.A., Klimovskikh I.I., Aliev Z.S. et al.* // J. Phys. Rev. B. 2017. V. 96. P. 235124-7. <https://doi.org/10.1103/physrevb.96.235124>
19. *Mal P., Bera G., Turpu G.R. et al.* // J. Phys. Chem. Chem. Phys. 2019. V. 21. P. 15030. <https://doi.org/10.1039/c9cp01494b>
20. *Matsushita T., Mukai K.* Chemical Thermodynamics in Materials Science: From Basics to Practical Applications. Springer, 2018. P. 257. <https://doi.org/10.1007/978-981-13-0405-7>
21. *Воронин Г.Ф., Герасимов Я.И.* Термодинамика и полупроводниковое материаловедение. М.: МИЭТ, 1980. С. 3–10.
22. *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>
23. *Imatliyeva S.Z., Babanly D.M., Tagiev D.B. et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2018. V. 63. № 13. P. 1703. <https://doi.org/10.1134/S0036023618130041>
24. *Asadov M.M., Mustafaeva S.N., Tagiyev D.B. et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2020. V. 65. № 5. P. 733. <https://doi.org/10.1134/S0036023620050022>
25. *Исмаилова Э.Н., Машадиева Л.Ф., Бахтиярлы И.Б. и др.* // Журн. неорган. химии. 2019. Т. 64. № 6. С. 646. [*Ismailova E.N., Mashadiyeva L.F., Bakhtiyarly I.B. et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2019. V. 64. № 6. P. 801. <https://doi.org/10.1134/S0036023619060093> <https://doi.org/10.1134/S0044457X19060096>
26. *Бахтиярлы И.Б., Курбанова Р.Д., Абдуллаева А.С. и др.* // Журн. неорган. химии. 2019. Т. 64. № 7. С. 736. [*Bakhtiyarly I.B., Kurbanova R.D., Abdullaeva A.S. et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2019. V. 64. № 7. P. 890. <https://doi.org/10.1134/S0036023619070039> <https://doi.org/10.1134/S0044457X19070031>
27. *Кертман А.В.* // Журн. неорган. химии. 2019. Т. 64. № 1. С. 93. [*Kertman A.V.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2019. V. 64. P. 130. <https://doi.org/10.1134/S0036023619010133> <https://doi.org/10.1134/S0044457X19010136>
28. *Гусейнов Ф.Н., Бабанлы К.Н., Алиев И.И. и др.* // Журн. неорган. химии. 2012. Т. 57. № 1. С. 107. [*Guseinov F.N., Babanly K.N., Aliev I.I. et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2012. V. 57. P. 100. <https://doi.org/10.1134/S003602361201010X> ]
29. *Гусейнов Ф.Н., Сеидзаде А.Э., Юсубов Ю.А. и др.* // Неорган. материалы. 2017. Т. 53. № 4. С. 347. [*Guseinov F.N., Seidzade A.E., Yusibov Yu.A. et al.* // Inorg. Mater. 2017. V. 53. P. 354. <https://doi.org/10.1134/S0020168517040057>]
30. *Бабанлы М.Б., Гусейнов Ф.Н., Даидыева Г.Б. и др.* // Неорган. материалы. 2011. Т. 47. № 3. С. 284. [*Babanly M.B., Guseinov F.N., Dashdyeva G.B. et al.* // Inorg. Mater. 2011. V. 47. № 3. P. 235. <https://doi.org/10.1134/S0020168511030022>]
31. *Бабанлы М.Б., Шевельков А.В., Гусейнов Ф.Н. и др.* // Неорган. материалы. 2011. Т. 47. № 7. С. 796. [*Babanly M.B., Shevelkov A.V., Guseinov F.N. et al.* // Inorg. Mater. 2011. V. 47. № 7. P. 712. <https://doi.org/10.1134/S002016851107003X>]
32. *Mansimova Sh.H., Mirzoeva R.J., Mashadiyeva L.F. et al.* // J. Appl. Sol. Stat. Chem. 2018. № 4. P. 104. <https://doi.org/10.18572/2619-0141-2018-4-5-104-111>
33. *Ostapuyuk T.A., Yermiychuk I.M., Zmiy O.F. et al.* // Chem. Met. Alloys. 2009. V. 2. P. 164. <https://doi.org/10.30970/cma2.0100>
34. *Wobst W.* // J. Less Common Metals. 1968. V. 14. № 1. P. 77.
35. *Господинов Г.Г., Один И.И., Новоселова А.В.* // Неорган. материалы. 1975. Т. 11. № 7. С. 1211.
36. *Chang J., Chen S.* // Metall. Mater. Trans. E. 2017. V. 4. № 2–4. P. 89. <https://doi.org/10.1007/s40553-017-0110-8>
37. *Shen J., Blachnik R.* // J. Therm. Acta. 2003. V. 399. № 1–2. P. 245. [https://doi.org/10.1016/s0040-6031\(02\)00461-6](https://doi.org/10.1016/s0040-6031(02)00461-6)
38. *Ismailova E.N., Bakhtiyarly I.B., Babanly M.B.* // J. Chem. Probl. 2020. № 2. P. 250. <https://doi.org/10.32737/2221-8688-2020-2-250-256>
39. *Smith P.K., Parise J.B.* // Acta Crystallogr., Sect. B. 1985. V. 41. P. 84. <https://doi.org/10.1107/S0108768185001665>
40. *Mukherjee A.* // Jpn. J. Appl. Physics. 1982. V. 20. P. 681.
41. *Emsley J.* The Elements, third ed. Clarendon Press, 1998.

42. *Massalski T.B.* Binary Alloys Phase Diagrams, Second Edition // ASM International. Mat. Park. Ohio, 1990.
43. *Бабанлы М.Б., Юсубов Ю.А.* Электрохимические методы в термодинамике неорганических систем. Баку: ЭЛМ, 2011. С. 306.
44. *Морачевский А.Г., Воронин Г.Ф., Гейдерих В.А., Куценко И.Б.* Электрохимические методы исследования в термодинамике металлических систем. М.: ИЦК Академкнига, 2003. С. 334.
45. *Vassiliev V.P., Lysenko V.A.* // *Electrochimica Acta*. 2016. V. 222. P. 1770.  
<https://doi.org/10.1016/j.electacta.2016.11.075>
46. *Sidorko V.R., Goncharuk L.V., Antonenko R.V.* // *Powder Metal. Metal Ceramics*. 2008. V. 47. P. 234.  
<https://doi.org/10.1007/s11106-008-9009-3>
47. *Imatliyeva S.Z., Musayeva S.S., Babanly D.M. et al.* // *Thermochimica Acta*. 2019. V. 679. P. 178319-7.  
<https://doi.org/10.1016/j.tca.2019.178319>
48. *Ismayilova E.N., Babanly D.M., Zlomanov V.P. et al.* // *J. New Mater. Comp. Appl.* 2020. № 3.
49. База данных термических констант веществ / Электронная версия под ред. Йориша В.С., Юнгмана В.С. 2006. <http://www.chem.msu.su/cgi-bin/tkv>
50. *Kubaschewski O., Alcock C.B., Spenser P.J.* *Materials Thermochemistry*. 6-th ed. Pergamon Press, England. 1993. P. 363.
51. *Barin I.* *Thermochemical Data of Pure Substances*. Third Edition. VCH. 2008.
52. *Герасимов Я.И., Крестовников А.Н., Горбов С.И.* Химическая термодинамика в цветной металлургии. Справочник. М.: Металлургия, 1974. Т. 6. С. 312.
53. *Howlett B.W., Misra S., Bever M.* // *Trans. Metall. Soc. AIME*. 1964. V. 230. P. 1367.
54. *Мелех Б.Т., Степанова Н.Б., Фомина Т.А.* // *Журн. физ. химии*. 1971. Т. 45. С. 2018.