

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ  
НЕОРГАНИЧЕСКИХ СИСТЕМ

УДК 544.31:546.81'86'24

ТВЕРДОФАЗНЫЕ РАВНОВЕСИЯ В СИСТЕМЕ SnTe–Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>–Te  
И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА  
ТЕЛЛУРИДОВ ОЛОВА–СУРЬМЫ<sup>1</sup>

© 2022 г. А. Э. Сеидзаде<sup>а</sup>, Э. Н. Оруджлу<sup>а</sup>, Д. М. Бабанлы<sup>б</sup>, С. З. Имамалиева<sup>а</sup>, М. Б. Бабанлы<sup>а</sup>, \*

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

<sup>б</sup>Азербайджанский государственный университет нефти и промышленности,  
Азербайджано-французский университет, пр-т Азадлыг, 16/21, Баку, Аз-1010 Азербайджан

\*e-mail: babanlymb@gmail.com

Поступила в редакцию 06.10.2021 г.

После доработки 08.10.2021 г.

Принята к публикации 17.10.2021 г.

Методом РФА и измерением ЭДС обратимых концентрационных цепей типа (–) SnTe(тв)|жидкий электролит, Sn<sup>2+</sup>|(Sn–Sb–Te) (тв) (+) в интервале температур 300–400 К исследована система SnTe–Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>–Te. Построена диаграмма твердофазных равновесий. Установлено, что в системе все теллуридные фазы – тройные соединения SnSb<sub>2</sub>Te<sub>4</sub> и SnSb<sub>4</sub>Te<sub>7</sub>, а также твердые растворы на основе SnTe (α) и Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> (β) – образуют конноды с элементарным теллуром. Из данных измерений ЭДС получены уравнения температурных зависимостей ЭДС в гетерогенных фазовых областях β + Te, β + SnSb<sub>4</sub>Te<sub>7</sub> + Te, SnSb<sub>4</sub>Te<sub>7</sub> + SnSb<sub>2</sub>Te<sub>4</sub> + Te, α + SnSb<sub>2</sub>Te<sub>4</sub> + Te и α + Te, из которых вычислены парциальные термодинамические функции SnTe в сплавах. Комбинированием полученных данных с термодинамическими функциями SnTe вычислены парциальные молярные функции олова в сплавах. На основании этих данных и диаграммы твердофазных равновесий системы SnTe–Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>–Te с использованием соответствующих термодинамических функций Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> рассчитаны стандартные свободная энергия Гиббса образования и энтальпия образования, а также стандартная энтропия соединений SnSb<sub>2</sub>Te<sub>4</sub>, SnSb<sub>4</sub>Te<sub>7</sub> и твердых растворов на основе Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> и SnTe.

*Ключевые слова:* система Sn–Sb–Te, фазовая диаграмма, SnSb<sub>2</sub>Te<sub>4</sub>, SnSb<sub>4</sub>Te<sub>7</sub>, твердые растворы, метод ЭДС, термодинамические свойства

DOI: 10.31857/S0044457X22050142

## ВВЕДЕНИЕ

Тройные соединения систем A<sup>IV</sup>Te–B<sup>V</sup>Te<sub>3</sub> (A<sup>IV</sup> = Ge, Sn, Pb; B<sup>V</sup> = Sb, Bi), кристаллизующиеся в тетрадимитоподобной слоистой структуре, уже многие годы интенсивно изучаются как перспективные термоэлектрики с низкой теплопроводностью [1–7] и материалы с фазовым переходом [8–10]. Благодаря сложным многослойным структурам они имеют более низкие значения решеточной составляющей теплопроводности по сравнению с исходными бинарными соединениями [1, 2]. Согласно недавним исследованиям, указанные соединения также обладают свойствами трехмерного топологического изолятора и весьма перспективны для использования в разнообразных областях высоких технологий, начиная

со спинтроники и квантовых вычислений и заканчивая медициной и системами безопасности [11–19].

Разработка и дизайн новых многокомпонентных материалов базируются на комплексах взаимосогласованных данных по фазовым равновесиям и термодинамическим функциям соответствующих систем [20, 21]. Один из эффективных путей получения подобных комплексов данных заключается в использовании в исследованиях метода электродвижущих сил (ЭДС). Различные модификации метода ЭДС с жидкими [22–29] и твердыми [22, 23, 30–32] электролитами успешно применяются при подобных комплексных исследованиях халькогенидных систем.

Фазовые равновесия в системе Sn–Sb–Te изучены в работах [33–36]. Показано, что квазибинарный разрез SnTe–Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> этой системы характеризуется образованием одного промежуточного соединения состава SnSb<sub>2</sub>Te<sub>4</sub>. По данным [34],

<sup>1</sup> Дополнительная информация для этой статьи доступна по doi 10.31857/S0044457X22050142 для авторизованных пользователей.

оно плавится инконгруэнтно по перитектической реакции при 879 К (по данным [36] – при 876 К). В работе [37] были определены термодинамические функции этого соединения методом ЭДС.

В работе [38] нами представлена новая уточненная фазовая диаграмма системы SnTe–Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>, согласно которой в ней, кроме SnSb<sub>2</sub>Te<sub>4</sub>, существует также соединение состава SnSb<sub>4</sub>Te<sub>7</sub>. Оба соединения плавятся инконгруэнтно по перитектическим реакциям при 868 и 866 К соответственно. Индицированием порошковых дифрактограмм установлено, что SnSb<sub>2</sub>Te<sub>4</sub> и SnSb<sub>4</sub>Te<sub>7</sub> имеют тетрадимитоподобную слоистую решетку. В системе также выявлены широкие области твердых растворов на основе исходных соединений SnTe (10 мол. %) и Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> (20 мол. %).

Авторы [20] на основании анализа литературных данных [39–41] по фазовым равновесиям в бинарных и тройных системах, образующих тетрадимитоподобные слоистые фазы, отметили сложность получения равновесных образцов традиционным методом сплавления даже после термического отжига в течение нескольких месяцев. Для получения равновесных сплавов подобных систем в работах [26, 42, 43] был применен новый подход, сущность которого заключается в термическом отжиге образцов, полученных путем закалки от жидкого состояния. Это позволило уточнить фазовые диаграммы некоторых бинарных [26, 42] и тройных [38, 43] систем и выявить новые

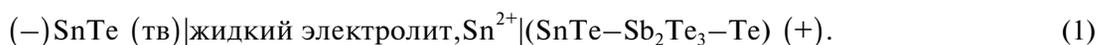
промежуточные соединения, ранее не нашедшие отражение на фазовых диаграммах.

В данной работе представлены результаты комплексного исследования твердофазных равновесий и термодинамических свойств системы SnTe–Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>–Te с использованием вышеуказанного способа приготовления сплавов.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

При планировании и проведении экспериментов особое внимание было уделено получению равновесных образцов SnTe–Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>–Te с учетом новых данных [38] по фазовым равновесиям в квазибинарной системе SnTe–Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>. Сплавы были получены совместным сплавлением элементарных олова (CAS № 7440-31-5), сурьмы (CAS № 7647-18-9) и теллура (CAS № 13494-80-9) высокой степени чистоты фирмы Alfa Aesar в вакуумированных кварцевых ампулах. После сплавления расплавы закаляли от 1000 К вбрасыванием ампул в ледяную воду, а затем подвергали ступенчатому отжигу при 650 (1000 ч) и 400 К (100 ч).

По указанной методике были приготовлены сплавы различного состава по разрезу SnTe–Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> с добавлением 5 или 10 ат. % избытка теллура, которые были исследованы методом РФА (дифрактометр Bruker D8, CuK<sub>α</sub>-излучение) и измерением ЭДС концентрационных цепей типа



Концентрационные цепи относительно оловянного электрода оказались, как и в других подобных системах [23], необратимыми.

Для приготовления электродов цепей типа (1) отоженные сплавы системы по разрезу SnTe–Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> с 5%-ным избытком теллура (правые электроды) и SnTe (электрод сравнения) стирали в порошок и запрессовывали на молибденовые тоководы в виде таблеток диаметром ~6 мм и толщиной 2–3 мм.

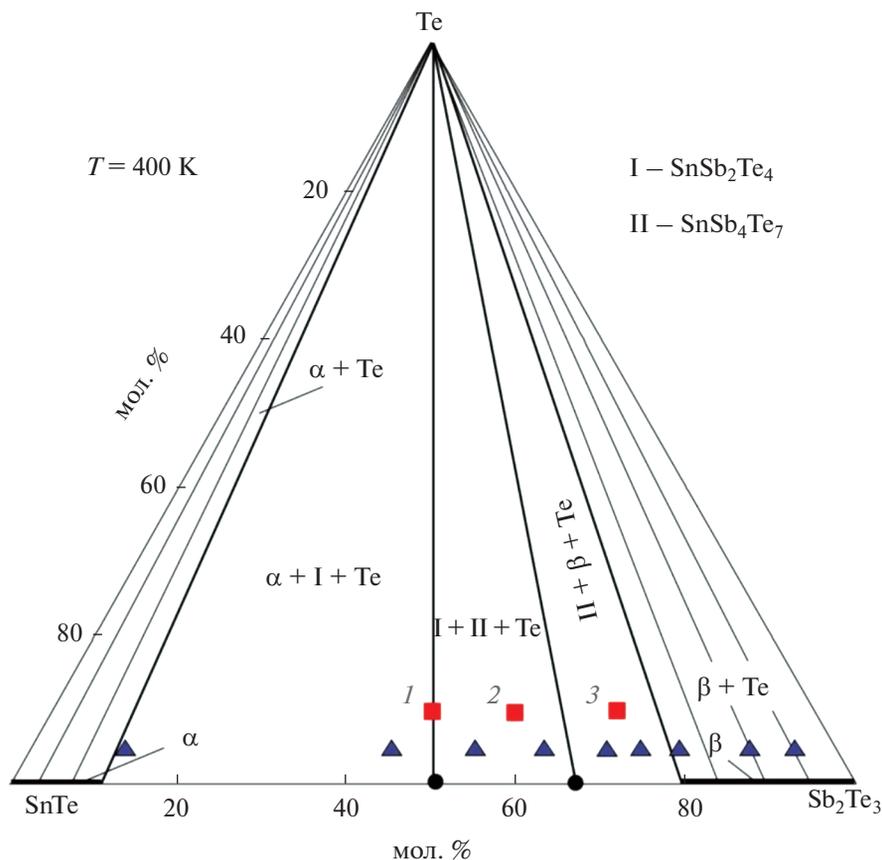
В качестве электролита использовали глицириновый раствор KCl (CAS № 7447-40-7) и SnCl<sub>2</sub> (CAS № 7646-78-8). Учитывая недопустимость присутствия влаги и кислорода в электролите, глицерин (CAS № 56-81-5) тщательно обезвоживали и дегазировали откачкой при температуре ~400 К, использовали безводные KCl и SnCl<sub>2</sub>.

Методики сборки электрохимической ячейки и измерений ЭДС были аналогичны описанным в [22, 23, 27]. Измерения ЭДС проводили в электрохимической ячейке, заполненной азотом, с помощью цифрового мультиметра Keithley 2100 6 1/2 digital в интервале температур 300–400 К.

Первые равновесные значения ЭДС цепей были получены после выдерживания ячейки при ~400 К в течение 40–60 ч, последующие – через каждые 3–4 ч после установления определенной температуры. Равновесными считали те значения ЭДС, которые при неоднократном измерении при данной температуре отличались друг от друга не более чем на 0.2 мВ независимо от направления изменения температуры.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

По результатам РФА отоженных сплавов построена диаграмма твердофазных равновесий системы SnTe–Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>–Te (рис. 1) при 400 К, отражающая характер фазовых равновесий в температурном интервале измерений ЭДС цепей типа (1). Нами установлено, что в данной системе все теллуридные фазы – тройные соединения SnSb<sub>2</sub>Te<sub>4</sub> и SnSb<sub>4</sub>Te<sub>7</sub>, а также твердые растворы на основе SnTe (α) и Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> (β) – образуют конноды с элементарным теллуrom. Это приводит к формированию на фазовой диаграмме следующих двух- и



**Рис. 1.** Диаграмма твердофазных равновесий системы SnTe–Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>–Te. Треугольники – сплавы – правые электроды цепей типа (1), квадраты – образцы, порошковые дифрактограммы которых приведены на рис. 2.

трехфазных областей:  $\beta + \text{Te}$ ,  $\beta + \text{SnSb}_4\text{Te}_7 + \text{Te}$ ,  $\text{SnSb}_4\text{Te}_7 + \text{SnSb}_2\text{Te}_4 + \text{Te}$ ,  $\alpha + \text{SnSb}_2\text{Te}_4 + \text{Te}$  и  $\alpha + \text{Te}$ . В качестве примера на рис. 2 представлены порошковые дифрактограммы некоторых выборочных сплавов системы SnTe–Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>–Te. Видно, что их фазовые составы находятся в полном соответствии с рис. 1.

Результаты измерений ЭДС цепей типа (1) хорошо воспроизводятся и находятся в соответствии с фазовой диаграммой системы SnTe–Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>–Te. На рис. 3 представлен график зависимости ЭДС от состава при 400 К по разрезу SnTe–Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>. Из рисунка видно, что изотерма ЭДС состоит из трех горизонталей со значениями 15.4, 140.2 и 155.6 мВ, которые скачкообразно переходят друг в друга при стехиометрических составах соединений SnSb<sub>2</sub>Te<sub>4</sub> и SnSb<sub>4</sub>Te<sub>7</sub>. В области составов >80 мол. % Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> ЭДС является непрерывной функцией состава, что подтверждает данные [38] об образовании ~20 мол. % твердых растворов на основе Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>. Кроме того, отличные от нуля значения ЭДС для сплавов состава 12 и 45 мол. %

SnTe подтверждают образование ограниченных (~10 мол. %) твердых растворов на основе SnTe.

На рис. 4 представлены температурные зависимости ЭДС цепей типа (1) для сплавов из различных фазовых областей системы SnTe–Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>–Te. Учитывая линейность этих зависимостей, они были обработаны с помощью компьютерной программы Excel методом наименьших квадратов и представлены, согласно рекомендации [22, 23], в виде

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

В уравнении (2)  $n$  – число пар значений  $E$  (мВ) и  $T$  (К);  $S_E$  и  $S_b$  – дисперсии отдельных измерений ЭДС и коэффициента  $b$  соответственно;  $\bar{T}$  – средняя температура;  $t$  – критерий Стьюдента, который при  $n \geq 20$  и доверительном уровне 95% имеет значения  $\leq 2$ .

В табл. S1 приведен ход обработки экспериментальных данных пар  $T$  и  $E$  для сплавов из области SnSb<sub>4</sub>Te<sub>7</sub> + SnSb<sub>2</sub>Te<sub>4</sub> + Te, а в табл. 1 – полученные уравнения типа (2).

Из данных табл. 2 по термодинамическим соотношениям

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

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

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

были рассчитаны парциальные молярные термодинамические функции SnTe в сплавах при 298 К (табл. 1).

Эти величины являются разностью парциальных молярных величин олова в SnTe ( $\overline{\Delta Z}'_{\text{Sn}}$ ) и сплавах системы SnTe–Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>–Te ( $\overline{\Delta Z}'_{\text{Sn}}$ ):

$$\overline{\Delta Z}_{\text{SnTe}} = \overline{\Delta Z}_{\text{Sn}} - \overline{\Delta Z}'_{\text{Sn}}. \quad (6)$$

Учитывая, что SnTe является единственным соединением в системе Sn–Te [44], для этого соединения справедливо равенство [22]:

$$\overline{\Delta Z}'_{\text{Sn}} = \Delta_f Z^0(\text{SnTe}). \quad (7)$$

Учитывая выражение (7) в (6), получим

$$\overline{\Delta Z}_{\text{Sn}} = \overline{\Delta Z}_{\text{SnTe}} + \Delta_f Z^0(\text{SnTe}). \quad (8)$$

В табл. 3 представлены значения парциальных молярных функций олова в сплавах, рассчитанные по уравнению (8).

Расчет стандартных термодинамических функций образования β-твердых растворов проводили графическим интегрированием уравнения Гиббса–Дюгема:

$$\Delta_f Z^0(\beta\text{-фаза}) = (1-x) \int_0^x \frac{\overline{\Delta Z}_{\text{SnTe}}}{(1-x)^2} dx + \quad (9)$$

$$+ (1-x) \Delta_f Z^0(\text{Sb}_2\text{Te}_3) + x \Delta_f Z^0(\text{SnTe})$$

по разрезу SnTe–Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> по известной методике [22, 23]. В уравнении (9) *x* – мольные доли SnTe,  $\Delta_f Z^0(\text{Sb}_2\text{Te}_3)$  и  $\Delta_f Z^0(\text{SnTe})$  – стандартные термодинамические функции образования Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> и SnTe.

Учитывая постоянство составов сосуществующих фаз в трехфазных областях β + SnSb<sub>4</sub>Te<sub>7</sub> + Te, SnSb<sub>4</sub>Te<sub>7</sub> + SnSb<sub>2</sub>Te<sub>4</sub> + Te и α + SnSb<sub>2</sub>Te<sub>4</sub> + Te, стандартные интегральные термодинамические свойства соединений SnSb<sub>4</sub>Te<sub>7</sub>, SnSb<sub>2</sub>Te<sub>4</sub> и предельного состава α-твердых растворов (Sn<sub>0,9</sub>Sb<sub>0,2</sub>Te<sub>1,2</sub>) рассчитывали методом потенциальнообразующих реакций [22, 23]. Согласно рис. 1, парциальные молярные функции олова в вышеуказанных трехфазных областях являются термодинамическими функциями следующих виртуальных реакций в цепях типа (1):

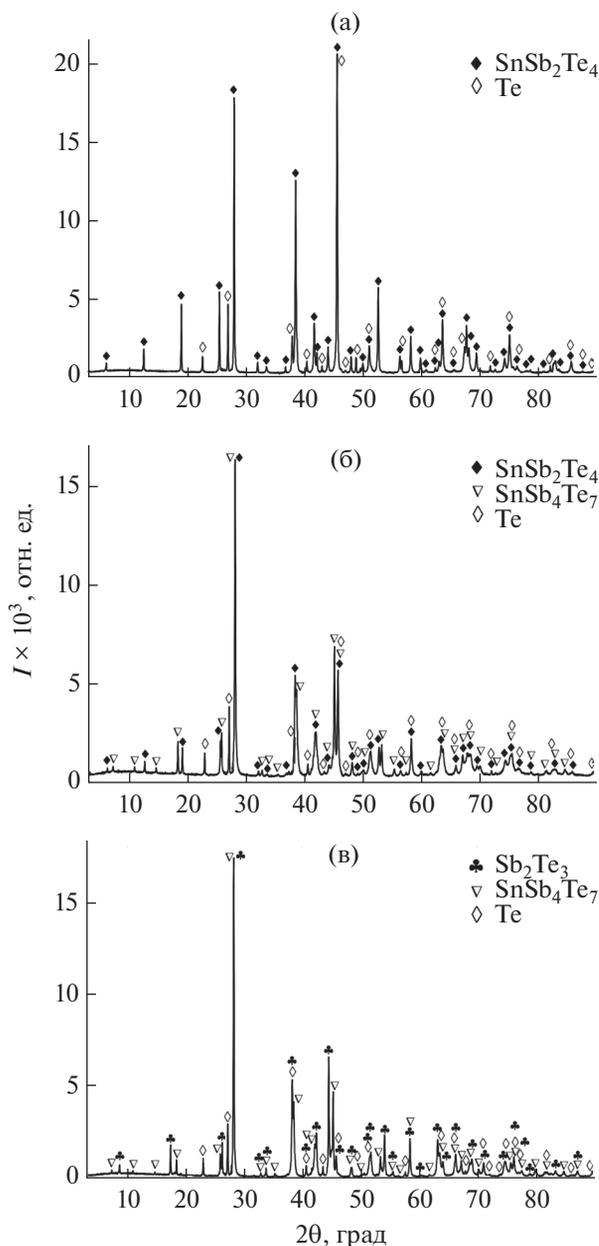
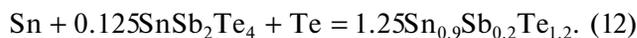
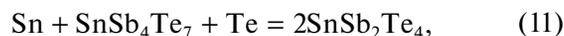
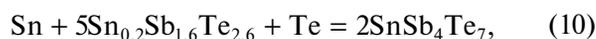


Рис. 2. Порошковые дифрактограммы сплавов системы SnTe–Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>–Te, указанных на рис. 1: а – образец 1; б – образец 2; в – образец 3.



Согласно этим реакциям, стандартные термодинамические функции образования тройных фаз были вычислены по соотношениям:

$$\Delta_f Z^0(\text{SnSb}_4\text{Te}_7) = 0.5 \overline{\Delta Z}_{\text{Sn}} + 2.5 \Delta_f Z^0(\text{Sn}_{0,2}\text{Sb}_{1,6}\text{Te}_{2,6}), \quad (13)$$

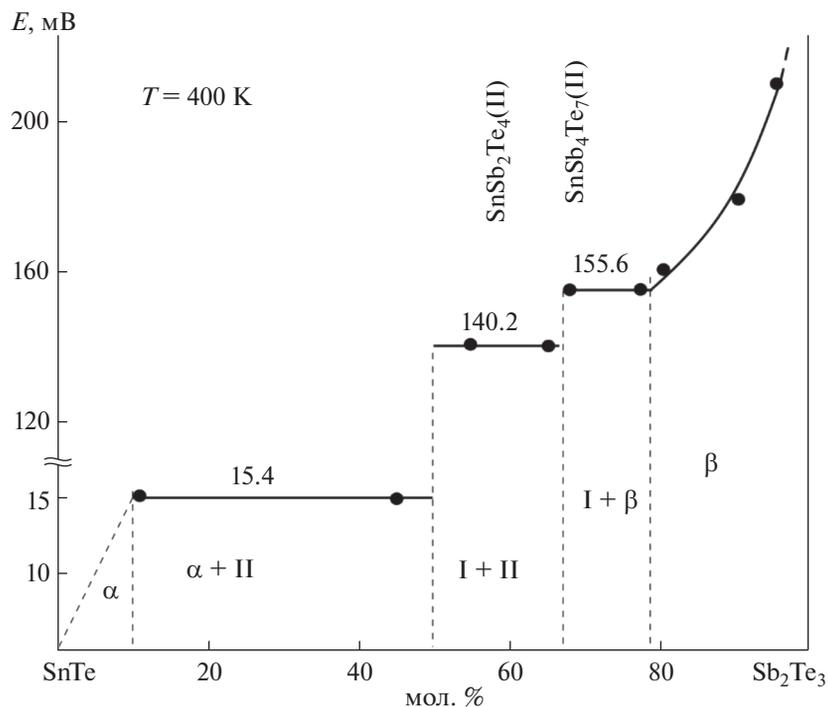


Рис. 3. Зависимость ЭДС цепей типа (1) от состава при 400 К по разрезу  $\text{SnTe}-\text{Sb}_2\text{Te}_3$ .

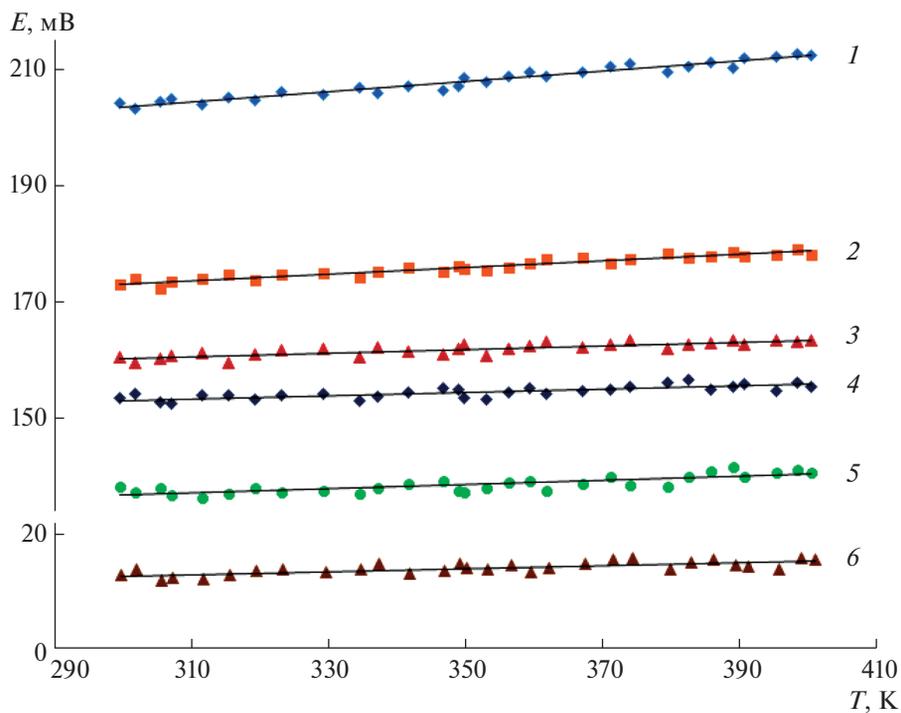


Рис. 4. Температурные зависимости ЭДС цепей типа (1) для сплавов системы  $\text{SnTe}-\text{Sb}_2\text{Te}_3-\text{Te}$ . Фазовые области: 1 –  $\beta(\text{Sn}_{0.05}\text{Sb}_{1.9}\text{Te}_{2.9}) + \text{Te}$ ; 2 –  $\beta(\text{Sn}_{0.1}\text{Sb}_{1.9}\text{Te}_{2.8}) + \text{Te}$ ; 3 –  $\beta(\text{Sn}_{0.2}\text{Sb}_{1.9}\text{Te}_{2.6}) + \text{Te}$ ; 4 –  $\text{SnSb}_4\text{Te}_7 + \beta(\text{Sn}_{0.05}\text{Sb}_{1.6}\text{Te}_{2.6}) + \text{Te}$ ; 5 –  $\text{SnSb}_2\text{Te}_4 + \text{SnSb}_4\text{Te}_7 + \text{Te}$ ; 6 –  $\alpha(\text{Sn}_{0.9}\text{Sb}_{0.2}\text{Te}_{1.2}) + \text{SnSb}_2\text{Te}_4 + \text{Te}$ .

**Таблица 1.** Температурные зависимости ЭДС цепей типа (1) для сплавов системы SnTe–Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>–Te в интервале температур 300–400 К

Фазовая область на рис. 1	$E = a + bT \pm 2\tilde{S}_E(t)$
$\beta(\text{Sn}_{0.05}\text{Sb}_{1.9}\text{Te}_{2.9}) + \text{Te}$	$177.16 + 0.0881T \pm 2[(0.35/30) + 1.2 \times 10^{-5}(T - 351.4)^2]^{1/2}$
$\beta(\text{Sn}_{0.1}\text{Sb}_{1.9}\text{Te}_{2.8}) + \text{Te}$	$156.25 + 0.0561T \pm 2[(0.28/30) + 9.6 \times 10^{-6}(T - 351.4)^2]^{1/2}$
$\beta(\text{Sn}_{0.2}\text{Sb}_{1.9}\text{Te}_{2.6}) + \text{Te}$	$150.46 + 0.0320T \pm 2[(0.36/30) + 1.2 \times 10^{-5}(T - 351.4)^2]^{1/2}$
$\text{SnSb}_4\text{Te}_7 + \beta(\text{Sn}_{0.05}\text{Sb}_{1.6}\text{Te}_{2.6}) + \text{Te}$	$144.98 + 0.0265T \pm 2[(0.39/30) + 1.3 \times 10^{-5}(T - 351.4)^2]^{1/2}$
$\text{SnSb}_2\text{Te}_4 + \text{SnSb}_4\text{Te}_7 + \text{Te}$	$125.32 + 0.0377T \pm 2[(0.68/30) + 2.4 \times 10^{-5}(T - 351.4)^2]^{1/2}$
$\alpha(\text{Sn}_{0.9}\text{Sb}_{0.2}\text{Te}_{1.2}) + \text{SnSb}_2\text{Te}_4 + \text{Te}$	$5.20 + 0.0256T \pm 2[(0.46/30) + 1.6 \times 10^{-5}(T - 351.4)^2]^{1/2}$

**Таблица 2.** Парциальные термодинамические функции SnTe в сплавах Sn–Sb–Te при 298 К

Фазовая область на рис. 1	$-\overline{\Delta G}_{\text{SnTe}}$	$-\overline{\Delta H}_{\text{SnTe}}$	$\overline{\Delta S}_{\text{SnTe}}$ , Дж/(К моль)
	кДж/моль		
$\beta(\text{Sn}_{0.05}\text{Sb}_{1.9}\text{Te}_{2.9}) + \text{Te}$	$39.26 \pm 0.08$	$34.19 \pm 0.48$	$17.01 \pm 1.35$
$\beta(\text{Sn}_{0.1}\text{Sb}_{1.9}\text{Te}_{2.8}) + \text{Te}$	$33.38 \pm 0.07$	$30.15 \pm 0.42$	$10.82 \pm 1.19$
$\beta(\text{Sn}_{0.2}\text{Sb}_{1.9}\text{Te}_{2.6}) + \text{Te}$	$30.88 \pm 0.08$	$29.04 \pm 0.48$	$6.18 \pm 1.36$
$\text{SnSb}_4\text{Te}_7 + \beta(\text{Sn}_{0.05}\text{Sb}_{1.6}\text{Te}_{2.6}) + \text{Te}$	$29.51 \pm 0.09$	$27.98 \pm 0.50$	$5.11 \pm 1.41$
$\text{SnSb}_2\text{Te}_4 + \text{SnSb}_4\text{Te}_7 + \text{Te}$	$26.32 \pm 0.12$	$24.18 \pm 0.66$	$7.16 \pm 1.87$
$\alpha(\text{Sn}_{0.9}\text{Sb}_{0.2}\text{Te}_{1.2}) + \text{SnSb}_2\text{Te}_4 + \text{Te}$	$2.48 \pm 0.09$	$1.00 \pm 0.54$	$4.95 \pm 1.54$

**Таблица 3.** Парциальные термодинамические функции Sn в сплавах Sn–Sb–Te при 298 К

Фазовая область на рис. 1	$-\overline{\Delta G}_{\text{Sn}}$	$-\overline{\Delta H}_{\text{Sn}}$	$-\overline{\Delta S}_{\text{Sn}}$
	кДж/моль		Дж/(моль К)
$\beta(\text{Sn}_{0.05}\text{Sb}_{1.9}\text{Te}_{2.9}) + \text{Te}$	$100.06 \pm 1.08$	$94.89 \pm 1.28$	$17.3 \pm 3.5$
$\beta(\text{Sn}_{0.1}\text{Sb}_{1.9}\text{Te}_{2.8}) + \text{Te}$	$4.18 \pm 1.07$	$90.85 \pm 1.22$	$11.2 \pm 3.4$
$\beta(\text{Sn}_{0.2}\text{Sb}_{1.9}\text{Te}_{2.6}) + \text{Te}$	$91.68 \pm 1.08$	$89.74 \pm 1.28$	$6.5 \pm 3.5$
$\text{SnSb}_4\text{Te}_7 + \beta(\text{Sn}_{0.05}\text{Sb}_{1.6}\text{Te}_{2.6}) + \text{Te}$	$90.31 \pm 1.09$	$88.68 \pm 1.30$	$5.5 \pm 3.5$
$\text{SnSb}_2\text{Te}_4 + \text{SnSb}_4\text{Te}_7 + \text{Te}$	$87.12 \pm 1.12$	$84.88 \pm 1.46$	$7.5 \pm 3.7$
$\alpha(\text{Sn}_{0.9}\text{Sb}_{0.2}\text{Te}_{1.2}) + \text{SnSb}_2\text{Te}_4 + \text{Te}$	$63.28 \pm 1.09$	$61.70 \pm 1.34$	$5.3 \pm 3.5$

$$\Delta_f Z^0(\text{SnSb}_2\text{Te}_4) = 0.5\overline{\Delta Z}_{\text{Sn}} + 0.5\Delta_f Z^0(\text{SnSb}_4\text{Te}_7), \quad (14)$$

$$\Delta_f Z^0(\text{Sn}_{0.9}\text{Sb}_{0.2}\text{Te}_{1.2}) = 0.8\overline{\Delta Z}_{\text{Sn}} + 0.1\Delta_f Z^0(\text{SnSb}_2\text{Te}_4) \quad (15)$$

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

$$S^0(\text{SnSb}_4\text{Te}_7) = 0.5\overline{\Delta S}_{\text{Sn}} + 0.5S^0(\text{Sn}) + 0.5S^0(\text{Te}) + 2.5S^0(\text{Sn}_{0.2}\text{Sb}_{1.6}\text{Te}_{2.6}), \quad (16)$$

$$S^0(\text{SnSb}_2\text{Te}_4) = 0.5\overline{\Delta S}_{\text{Sn}} + 0.5S^0(\text{Sn}) + 0.5S^0(\text{Te}) + 0.5S^0(\text{SnSb}_4\text{Te}_7), \quad (17)$$

$$S^0(\text{Sn}_{0.9}\text{Sb}_{0.2}\text{Te}_{1.2}) = 0.8\overline{\Delta S}_{\text{Sn}} + 0.8S^0(\text{Sn}) + 0.8S^0(\text{Te}) + 0.1S^0(\text{SnSb}_2\text{Te}_4). \quad (18)$$

**Таблица 4.** Стандартные интегральные термодинамические функции тройных соединений системы SnTe–Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>–Te

Фаза	$-\Delta_f G^0$ (298 К)	$-\Delta_f H^0$ (298 К)	$\Delta_f S^0$ (298 К)	$S^0$ (298 К)
	кДж/моль		Дж/(К моль)	
SnTe [40–43]	$60.8 \pm 1.0$	$60.7 \pm 0.8$	–	$101.3 \pm 4.2$
Sb <sub>2</sub> Te <sub>3</sub> [40–43]	$58.6 \pm 1.0$	$56.5 \pm 0.8$	–	$246.4 \pm 2.1$
(SnTe) <sub>0.05</sub> (Sb <sub>2</sub> Te <sub>3</sub> ) <sub>0.95</sub>	$60.7 \pm 1.0$	$58.4 \pm 0.9$	$7.7 \pm 3.0$	$246.9 \pm 5.2$
(SnTe) <sub>0.1</sub> (Sb <sub>2</sub> Te <sub>3</sub> ) <sub>0.9</sub>	$62.3 \pm 1.1$	$59.9 \pm 1.0$	$8.0 \pm 3.0$	$239.9 \pm 5.3$
(SnTe) <sub>0.2</sub> (Sb <sub>2</sub> Te <sub>3</sub> ) <sub>0.8</sub>	$65.2 \pm 1.1$	$63.2 \pm 1.1$	$6.7 \pm 3.0$	$224.1 \pm 5.4$
SnSb <sub>4</sub> Te <sub>7</sub>	$208.2 \pm 3.3$	$202.4 \pm 3.4$	$19.5 \pm 9.0$	$613 \pm 16$
SnSb <sub>2</sub> Te <sub>4</sub>	$147.7 \pm 2.2$	$143.6 \pm 2.5$	$13.8 \pm 6.0$	$361.6 \pm 11$
(SnTe) <sub>0.9</sub> (Sb <sub>2</sub> Te <sub>3</sub> ) <sub>0.1</sub>	$65.4 \pm 1.1$	$63.7 \pm 1.3$	$5.7 \pm 2.5$	$121.1 \pm 5.7$

В расчетах использовали значения стандартных энтропий белого олова ( $51.55 \pm 0.21$  Дж/(К моль)) и теллура ( $49.50 \pm 0.21$  Дж/(К моль)), приведенные в [45], а также литературные данные по стандартным интегральным термодинамическим функциям SnTe и Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> (табл. 4). Эти данные являются самосогласованными и вполне надежными. Рекомендованные в фундаментальных справочниках [45–47] и обзорной работе [48] значения стандартных энтальпии образования и энтропии указанных соединений практически совпадают, а их стандартные свободные энергии Гиббса образования, рассчитанные нами из энтальпии и энтропии образования, очень близки к результатам [48–51], полученным методом ЭДС.

При расчетах по уравнениям (9), (13)–(18) погрешности находили методом накопления ошибок.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Представлен новый комплекс данных по твердофазным равновесиям и термодинамическим свойствам системы SnTe–Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>–Te. Для получения равновесных сплавов исследуемой системы применена методика синтеза, сущность которой заключается в термическом отжиге образцов, полученных путем закалки от жидкого состояния.

Методом РФА установлено, что элементарный теллур образует коннодные связи со всеми фазами боковой системы SnTe–Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>. Из данных измерений ЭДС получены линейные уравнения температурных зависимостей ЭДС в фазовых областях  $\beta + \text{Te}$ ,  $\beta + \text{SnSb}_4\text{Te}_7 + \text{Te}$ ,  $\text{SnSb}_4\text{Te}_7 + \text{SnSb}_2\text{Te}_4 + \text{Te}$ ,  $\alpha + \text{SnSb}_2\text{Te}_4 + \text{Te}$  исследуемой системы и рассчитаны парциальные термодинамические функции SnTe в сплавах. Комбинированием этих данных с соответствующими термо-

динамическими функциями SnTe рассчитаны парциальные молярные функции олова в сплавах. Стандартные термодинамические функции образования  $\beta$ -твердых растворов различных составов вычислены графическим интегрированием уравнения Гиббса–Дюгема по разрезу SnTe–Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>. Учитывая постоянство составов сосуществующих фаз в вышеуказанных трехфазных областях, стандартные интегральные термодинамические свойства соединений SnSb<sub>4</sub>Te<sub>7</sub>, SnSb<sub>2</sub>Te<sub>4</sub> и предельного состава  $\alpha$ -твердых растворов (Sn<sub>0.9</sub>Sb<sub>0.2</sub>Te<sub>1.2</sub>) рассчитали методом потенциалобразующих реакций.

### 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 НАНА (Азербайджан) и Международного физического центра Доностиа (Испания), и при частичной финансовой поддержке Фонда развития науки при Президенте Азербайджанской Республики (грант № EIF-GAT-5-2020-3(37)-12/02/4-M-02).

### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

### ДОПОЛНИТЕЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Таблица S1. Экспериментальные значения температур и ЭДС и данные, связанные с расчетами для сплава из фазовой области SnSb<sub>4</sub>Te<sub>7</sub> + SnSb<sub>2</sub>Te<sub>4</sub> + Te.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Shevelkov A.V.* // Russ. Chem. Rev. 2008. V. 77. № 1. P. 1.  
<https://doi.org/10.1070/RC2008v077n01ABEH003746>
2. *Shelimova L.E., Karpinskii O.G., Konstantinov P.P. et al.* // Inorg. Mater. 2004. V. 40. P. 451.  
<https://doi.org/10.1023/B:INMA.0000027590.43038.a8>
3. *Zhang J., Yan Y., Xie H. et al.* // Ceram. Int. 2019. V. 45. № 13. P. 16039.  
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.05.119>
4. *Hu P., Wei TR., Qiu P. et al.* // ACS Appl. 2019. V. 11. № 37 P. 34046.  
<https://doi.org/10.1021/acsami.9b12854>
5. *Lee C., Kim J.N., Tak J.-Y. et al.* // AIP Adv. 2018. V. 8. № 11. P. 115213.  
<https://doi.org/10.1063/1.5047823>
6. *Pan L., Li J., Berardan D. et al.* // J. Solid State Chem. 2015. V. 225. P. 168.  
<https://doi.org/10.1016/j.jssc.2014.12.016>
7. *Ma W., Record M.C., Tian J. et al.* // Mater. 2021. V. 14. № 15. P. 4086.  
<https://doi.org/10.3390/ma14154086>
8. *Guo P., Sarangan A.M., Agha I.* // Appl. Sci. 2019. V. 9. № 3. P. 530.  
<https://doi.org/10.3390/app9030530>
9. *Wuttig M., Raoux S.* // Z. Anorg. Allg. Chem. 2012. V. 638. № 15. P. 2455.  
<https://doi.org/10.1002/zaac.201200448>
10. *Tominaga J.* // MRS Bull. 2018. V. 43. № 5. P. 347.  
<https://doi.org/10.1557/mrs.2018.94>
11. *Sterzi A., Manzoni G., Crepaldi A. et al.* // J. Electron. Spectrosc. Relat. Phenom. 2018. V. 225. P. 23.  
<https://doi.org/10.1016/j.elspec.2018.03.004>
12. *Wu Z., Liang G., Pang W.K. et al.* // Adv. Mater. 2020. V. 32. № 2. P. 1905632.  
<https://doi.org/10.1002/adma.201905632>
13. *Mal P., Bera G., Turpu G.R. et al.* // Phys. Chem. Chem. Phys. 2019. V. 21. № 27. P. 15030.  
<https://doi.org/10.1002/adma.20190563210.1039/c9cp01494b>
14. *Hattori Y., Tokumoto Y., Kimoto K. et al.* // Sci. Reports. 2020. V. 10. № 1. P. 7957.  
<https://doi.org/10.1002/adma.20190563210.1038/s41598-020-64742-6>
15. *Amaladass E.P., Sharma S., Satya A.T. et al.* // AIP Conf. Proc. 2018. V. 1951. P. 020015.  
<https://doi.org/10.1063/1.5031723>
16. *Nurmatamat M., Okamoto K., Zhu S. et al.* // ACS Nano. 2020. V. 14. № 7. P. 9059.  
<https://doi.org/10.1021/acsnano.0c04145>
17. *Shvets I.A., Klimovskikh I.I., Aliev Z.S. et al.* // Phys. Rev. B. 2017. V. 96. P. 235124.  
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.96.235124>
18. *Pacile D., Ereemeev S.V., Caputo M., et al.* // PSS (RRL). 2018. V. 12. № 12. P. 1800341.  
<https://doi.org/10.1002/pssr.201800341>
19. *Vilaplana R., Sans J.A., Manjon F.J. et al.* // J. Alloys Compd. 2016. V. 685. P. 962.  
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.06.170>
20. *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>
21. *Babanly M.B., Mashadiyeva L.F., Babanly D.M. et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2019. № 13. P. 1649.  
<https://doi.org/10.1134/S0036023619130035>
22. *Морачевский А.Г., Воронин Г.Ф., Гейдерих В.А., Куценко И.Б.* Электрохимические методы исследования в термодинамике металлических систем. 2003. М.: ИЦК Академкнига, 2003. 334 с.
23. *Бабанлы М.Б., Юсубов Ю.А.* Электрохимические методы в термодинамике неорганических систем. Баку: ЭЛМ, 2011. С. 306.
24. *Vassiliev V.P., Lysenko V.A.* // Electrochim. Acta. 2016. V. 222. P. 1770.  
<https://doi.org/10.1016/j.electacta.2016.11.075>
25. *Vassiliev V., Gong W.* // Electrochemical Cells – New Advances in Fundamental Researches and Applications / Ed. Yan Shao. IntechOpen, 2012. P. 71.  
<https://doi.org/10.5772/39007>
26. *Hasanova G.S., Aghazade A.I., Imamaliyeva S.Z. et al.* // JOM. 2021. V. 73. № 5. P. 1511.  
<https://doi.org/10.1007/s11837-021-04621-1>
27. *Imamaliyeva S.Z., Musayeva S.S., Babanly D.M. et al.* // Thermochim. Acta. 2019. V. 679. P. 178319.  
<https://doi.org/10.1016/j.tca.2019.178319>
28. *Osadchii E.G., Korepanov Ya.I., Zhdanov N.N.* // Instrum. Exper. Techniques. 2016. V. 59. № 2. P. 302.  
<https://doi.org/10.1134/S0020441216010255>
29. *Ismailova E.N., Mashadiyeva L.F., Babanly D.M. et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2021. V. 61. № 1. P. 96.  
<https://doi.org/10.31857/S0044457X21010049>
30. *Alverdiev I.J., Abbasova V.A., Yusibov Ya.A. et al.* // Russ. J. Electrochem. 2018. V. 54. № 2. P. 195.  
<https://doi.org/10.7868/S0424857018020068>
31. *Moroz M., Tesfaye F., Demchenko P. et al.* // Thermochim. Acta. 2021. V. 698. P. 178862.  
<https://doi.org/10.1016/j.tca.2021.178862>
32. *Moroz M., Tesfaye F., Demchenko P. et al.* // Energies. 2021. V. 14. № 5. P. 1314.  
<https://doi.org/10.3390/en14051314>
33. *Шелимова Л.Е., Томашик В.Н., Грыцив В.И.* Диаграммы состояния в полупроводниковом материальоведении. Справочник. М.: Наука, 1991. 368 с.
34. *Elagina E.I., Abrikosov N.K.* // Russ. J. Inorg. Chem. 1959. V. 4. P. 1638.
35. *Hirai T., Takeda Y., Kurata K.* // J. Less-Common Met. 1967. V. 13. P. 352.  
[https://doi.org/10.1016/0022-5088\(67\)90143-9](https://doi.org/10.1016/0022-5088(67)90143-9)
36. *Stegherr A.* // Philips Res. Repts. 1969. V. 24. № 6. P. 72.
37. *Guseinov F.N., Seidzade A.E., Yusibov Ya.A., Babanly M.B.* // Inorg Mater. 2017. V. 53. P. 354.  
<https://doi.org/10.7868/S0002337X17040054>
38. *Seidzade A.E., Orujlu E.N., Doert T. et al.* // J. Phase Equilib. Diffus. 2021. V. 42. P. 373.  
<https://doi.org/10.1007/s11669-021-00888-8>
39. *Abrikosov N.K., Bankina V.F., Poretskaya L.V. et al.* Semiconducting II–VI, IV–VI, and V–VI Compounds. Springer US, 1969. 252 p.
40. *Abrikosov N.K., Bankina V.F.* // Russ. J. Inorg. Chem. 1958. V. 3. P. 659.

41. *Shelimova L.E., Karpinsky O.G., Kosyakov V.I. et al.* // J. Struct. Chem. 2000. V. 41. P. 81.  
<https://doi.org/10.1007/BF02684732>
42. *Hasanova G.S., Aghazade A.I., Babanly D.M. et al.* // J. Therm. Anal. Calorim. 2021.  
<https://doi.org/10.1007/s10973-021-10975-0>
43. *Alakbarova T.M., Meyer H.J., Orujlu E.N. et al.* // Phase Transit. 2021. V. 94. № 5. P. 366.  
<https://doi.org/10.1080/01411594.2021.1937625>
44. *Massalski T.B.* Binary Alloys Phase Diagrams. ASM International. Materials park. Ohio, 1990. 3589 p.
45. База данных термических констант веществ / Под ред. Юнгмана В.С. 2006. <http://www.chem.msu.su/cgi-bin/tkv>.
46. *Kubaschewski O., Alcock C.B., Spenser P.J.* Materials Thermochemistry. 6th edition. Pergamon Press, 1993. 363 p.
47. *Герасимов Я.И., Крестовников А.Н., Горбов С.И.* Химическая термодинамика в цветной металлургии. Справочник. Т. 6. М.: Металлургия, 1974. 312 с.
48. *Мелех Б.Т., Семенович С.А., Андреев А.А.* Термодинамические свойства соединений непереходных элементов IV и V групп с серой, селеном и теллуром // Термодинамические свойства интерметаллических фаз. Киев: Изд-во ИПМ, 1982. 73 с.
49. *Gerasimov Ya.I., Nikol'skaya A.V.* // Proc. Fourth Semiconductor Mater. 1961. P. 30.
50. *Semenkovich S.A., Melekh B.T.* Chemical Bonds in Solids / Ed. Sirota N.N. N.Y.: Consultants Bureau, 1972. 159 p.  
[https://doi.org/10.1007/978-1-4684-1686-2\\_27](https://doi.org/10.1007/978-1-4684-1686-2_27)
51. *McAteer I.H., Seltz H.* // J. Am. Chem. Soc. 1936. V. 58. P. 2081.