

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ
НЕОРГАНИЧЕСКИХ СИСТЕМ

УДК 544.31:546.81'86'24

ТВЕРДОФАЗНЫЕ РАВНОВЕСИЯ В СИСТЕМЕ SnTe–Sb₂Te₃–Te
И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА
ТЕЛЛУРИДОВ ОЛОВА–СУРЬМЫ¹

© 2022 г. А. Э. Сеидзаде^а, Э. Н. Оруджлу^а, Д. М. Бабанлы^б, С. З. Имамалиева^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,
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, Sn²⁺|(Sn–Sb–Te) (тв) (+) в интервале температур 300–400 К исследована система SnTe–Sb₂Te₃–Te. Построена диаграмма твердофазных равновесий. Установлено, что в системе все теллуридные фазы – тройные соединения SnSb₂Te₄ и SnSb₄Te₇, а также твердые растворы на основе SnTe (α) и Sb₂Te₃ (β) – образуют конноды с элементарным теллуром. Из данных измерений ЭДС получены уравнения температурных зависимостей ЭДС в гетерогенных фазовых областях β + Te, β + SnSb₄Te₇ + Te, SnSb₄Te₇ + SnSb₂Te₄ + Te, α + SnSb₂Te₄ + 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–Sb₂Te₃–Te с использованием соответствующих термодинамических функций Sb₂Te₃ рассчитаны стандартные свободная энергия Гиббса образования и энтальпия образования, а также стандартная энтропия соединений SnSb₂Te₄, SnSb₄Te₇ и твердых растворов на основе Sb₂Te₃ и SnTe.

Ключевые слова: система Sn–Sb–Te, фазовая диаграмма, SnSb₂Te₄, SnSb₄Te₇, твердые растворы, метод ЭДС, термодинамические свойства

DOI: 10.31857/S0044457X22050142

ВВЕДЕНИЕ

Тройные соединения систем A^{IV}Te–B^VTe₃ (A^{IV} = Ge, Sn, Pb; B^V = 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–Sb₂Te₃ этой системы характеризуется образованием одного промежуточного соединения состава SnSb₂Te₄. По данным [34],

¹ 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–Sb₂Te₃, согласно которой в ней, кроме SnSb₂Te₄, существует также соединение состава SnSb₄Te₇. Оба соединения плавятся инконгруэнтно по перитектическим реакциям при 868 и 866 К соответственно. Индицированием порошковых дифрактограмм установлено, что SnSb₂Te₄ и SnSb₄Te₇ имеют тетрадимитоподобную слоистую решетку. В системе также выявлены широкие области твердых растворов на основе исходных соединений SnTe (10 мол. %) и Sb₂Te₃ (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

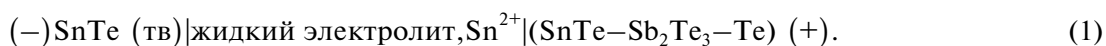
промежуточные соединения, ранее не нашедшие отражение на фазовых диаграммах.

В данной работе представлены результаты комплексного исследования твердофазных равновесий и термодинамических свойств системы SnTe–Sb₂Te₃–Te с использованием вышеуказанного способа приготовления сплавов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

При планировании и проведении экспериментов особое внимание было уделено получению равновесных образцов SnTe–Sb₂Te₃–Te с учетом новых данных [38] по фазовым равновесиям в квазибинарной системе SnTe–Sb₂Te₃. 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–Sb₂Te₃ с добавлением 5 или 10 ат. % избытка теллура, которые были исследованы методом РФА (дифрактометр Bruker D8, CuK_α-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–Sb₂Te₃ 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 SnCl₂ (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 SnCl₂.

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–Sb₂Te₃–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 SnSb₂Te₄ и SnSb₄Te₇, а также твердые растворы на основе SnTe (α) и Sb₂Te₃ (β) – образуют конноды с элементарным теллуридом. Это приводит к формированию на фазовой диаграмме следующих двух- и

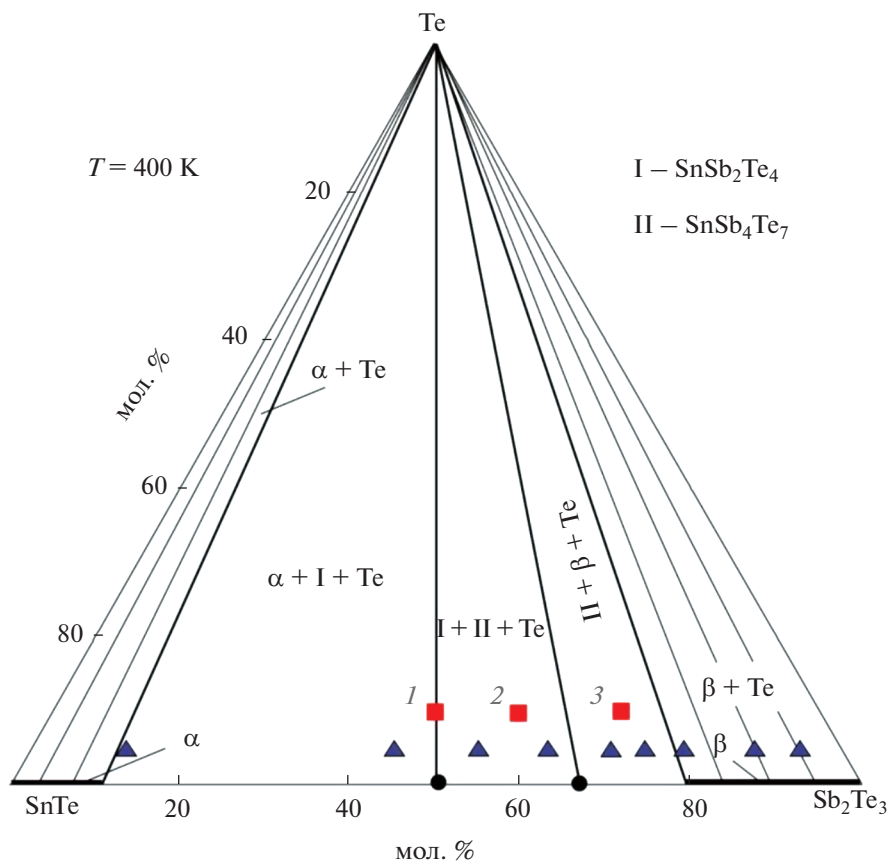


Рис. 1. Диаграмма твердофазных равновесий системы SnTe–Sb₂Te₃–Te. Треугольники – сплавы – правые электроды цепей типа (1), квадраты – образцы, порошковые дифрактограммы которых приведены на рис. 2.

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–Sb₂Te₃–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–Sb₂Te₃–Te. На рис. 3 представлен график зависимости ЭДС от состава при 400 К по разрезу SnTe–Sb₂Te₃. 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 SnSb₂Te₄ и SnSb₄Te₇. В области составов >80 мол. % Sb₂Te₃ ЭДС является непрерывной функцией состава, что подтверждает данные [38] об образовании ~20 мол. % твердых растворов на основе Sb₂Te₃. 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–Sb₂Te₃–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 ≤ 2 .

В табл. S1 приведен ход обработки экспериментальных данных пар T и E для сплавов из области SnSb₄Te₇ + SnSb₂Te₄ + 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–Sb₂Te₃–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–Sb₂Te₃ 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 Sb₂Te₃ и SnTe.

Учитывая постоянство составов сосуществующих фаз в трехфазных областях β + SnSb₄Te₇ + Te, SnSb₄Te₇ + SnSb₂Te₄ + Te и α + SnSb₂Te₄ + Te, стандартные интегральные термодинамические свойства соединений SnSb₄Te₇, SnSb₂Te₄ и предельного состава α-твердых растворов (Sn_{0,9}Sb_{0,2}Te_{1,2}) 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):

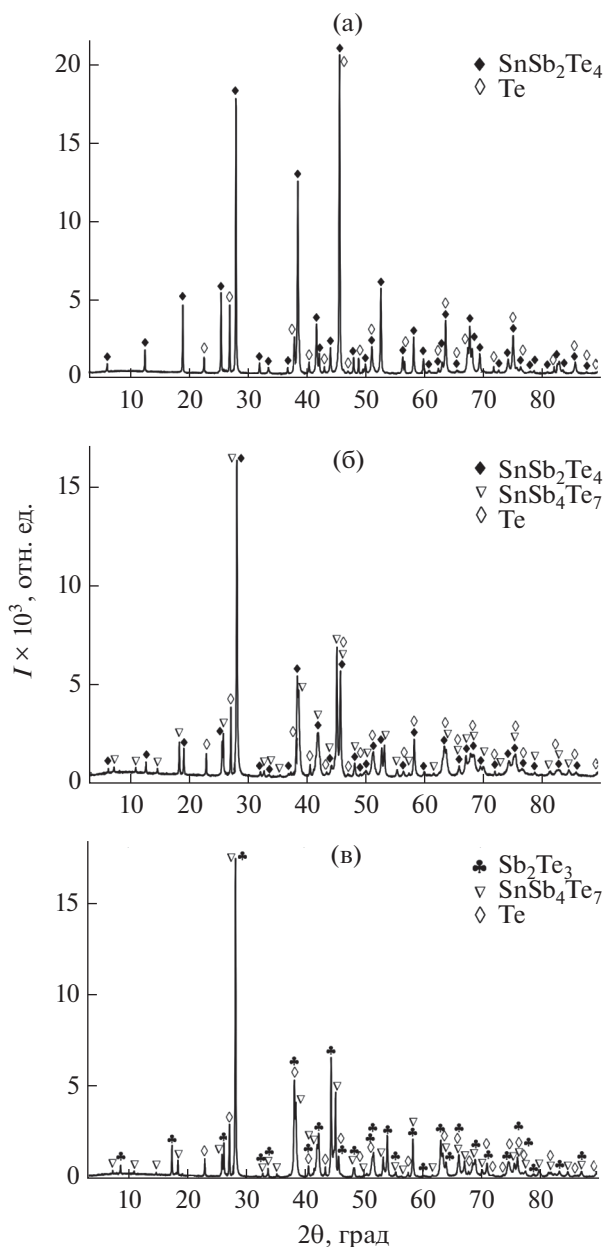
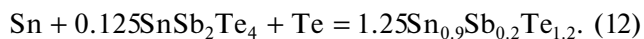
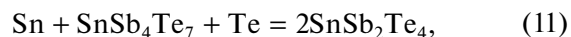
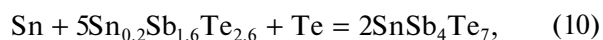


Рис. 2. Порошковые дифрактограммы сплавов системы SnTe–Sb₂Te₃–Te, указанных на рис. 1: а – образец 1; б – образец 2; в – образец 3.



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

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

$$+ 2.5\Delta_f Z^0(\text{Sn}_{0,2}\text{Sb}_{1,6}\text{Te}_{2,6}),$$

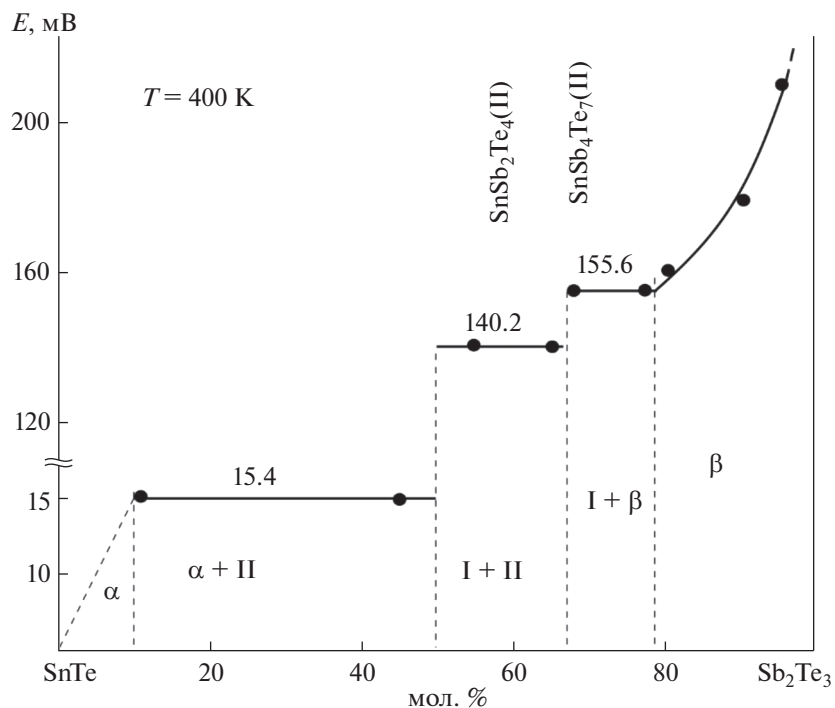


Рис. 3. Зависимость ЭДС цепей типа (1) от состава при 400 К по разрезу SnTe–Sb₂Te₃.

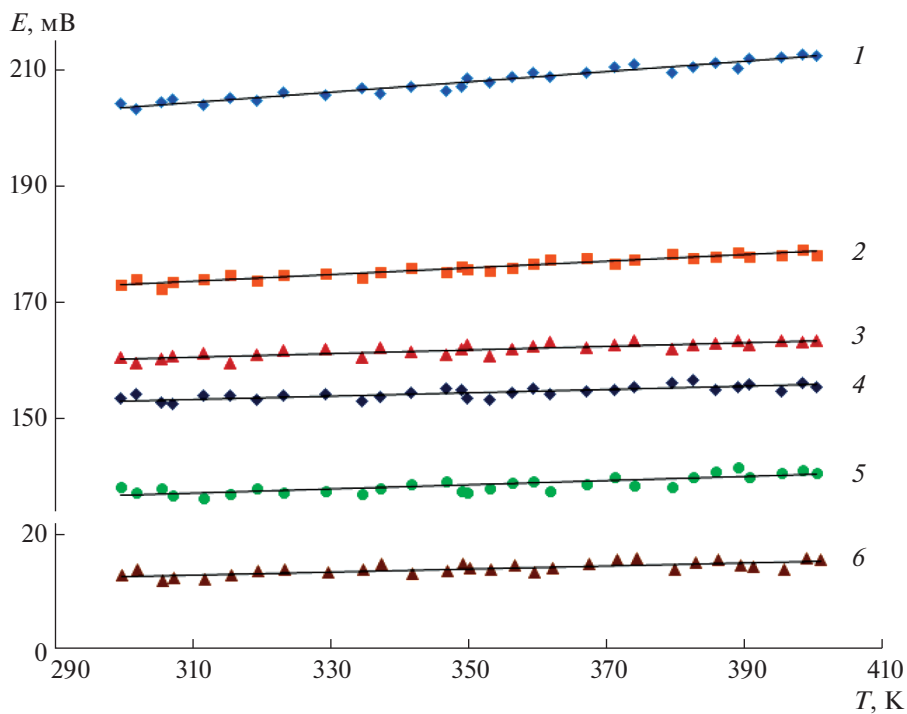


Рис. 4. Температурные зависимости ЭДС цепей типа (1) для сплавов системы SnTe–Sb₂Te₃–Te. Фазовые области: 1 – $\beta(\text{Sn}_{0,05}\text{Sb}_{1,9}\text{Te}_{2,9}) + \text{Te}$; 2 – $\beta(\text{Sn}_{0,1}\text{Sb}_{1,9}\text{Te}_{2,8}) + \text{Te}$; 3 – $\beta(\text{Sn}_{0,2}\text{Sb}_{1,9}\text{Te}_{2,6}) + \text{Te}$; 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–Sb₂Te₃–Te в интервале температур 300–400 К

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

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 ± 0.08	34.19 ± 0.48	17.01 ± 1.35
$\beta(\text{Sn}_{0.1}\text{Sb}_{1.9}\text{Te}_{2.8}) + \text{Te}$	33.38 ± 0.07	30.15 ± 0.42	10.82 ± 1.19
$\beta(\text{Sn}_{0.2}\text{Sb}_{1.9}\text{Te}_{2.6}) + \text{Te}$	30.88 ± 0.08	29.04 ± 0.48	6.18 ± 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 ± 0.09	27.98 ± 0.50	5.11 ± 1.41
$\text{SnSb}_2\text{Te}_4 + \text{SnSb}_4\text{Te}_7 + \text{Te}$	26.32 ± 0.12	24.18 ± 0.66	7.16 ± 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 ± 0.09	1.00 ± 0.54	4.95 ± 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 ± 1.08	94.89 ± 1.28	17.3 ± 3.5
$\beta(\text{Sn}_{0.1}\text{Sb}_{1.9}\text{Te}_{2.8}) + \text{Te}$	4.18 ± 1.07	90.85 ± 1.22	11.2 ± 3.4
$\beta(\text{Sn}_{0.2}\text{Sb}_{1.9}\text{Te}_{2.6}) + \text{Te}$	91.68 ± 1.08	89.74 ± 1.28	6.5 ± 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 ± 1.09	88.68 ± 1.30	5.5 ± 3.5
$\text{SnSb}_2\text{Te}_4 + \text{SnSb}_4\text{Te}_7 + \text{Te}$	87.12 ± 1.12	84.88 ± 1.46	7.5 ± 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 ± 1.09	61.70 ± 1.34	5.3 ± 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–Sb₂Te₃–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 ± 1.0	60.7 ± 0.8	–	101.3 ± 4.2
Sb ₂ Te ₃ [40–43]	58.6 ± 1.0	56.5 ± 0.8	–	246.4 ± 2.1
(SnTe) _{0.05} (Sb ₂ Te ₃) _{0.95}	60.7 ± 1.0	58.4 ± 0.9	7.7 ± 3.0	246.9 ± 5.2
(SnTe) _{0.1} (Sb ₂ Te ₃) _{0.9}	62.3 ± 1.1	59.9 ± 1.0	8.0 ± 3.0	239.9 ± 5.3
(SnTe) _{0.2} (Sb ₂ Te ₃) _{0.8}	65.2 ± 1.1	63.2 ± 1.1	6.7 ± 3.0	224.1 ± 5.4
SnSb ₄ Te ₇	208.2 ± 3.3	202.4 ± 3.4	19.5 ± 9.0	613 ± 16
SnSb ₂ Te ₄	147.7 ± 2.2	143.6 ± 2.5	13.8 ± 6.0	361.6 ± 11
(SnTe) _{0.9} (Sb ₂ Te ₃) _{0.1}	65.4 ± 1.1	63.7 ± 1.3	5.7 ± 2.5	121.1 ± 5.7

В расчетах использовали значения стандартных энтропий белого олова (51.55 ± 0.21 Дж/(К моль)) и теллура (49.50 ± 0.21 Дж/(К моль)), приведенные в [45], а также литературные данные по стандартным интегральным термодинамическим функциям SnTe и Sb₂Te₃ (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–Sb₂Te₃–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–Sb₂Te₃. 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 β -твердых растворов различных составов вычислены графическим интегрированием уравнения Гиббса–Дюгема по разрезу SnTe–Sb₂Te₃. Учитывая постоянство составов сосуществующих фаз в вышеуказанных трехфазных областях, стандартные интегральные термодинамические свойства соединений SnSb₄Te₇, SnSb₂Te₄ и предельного состава α -твердых растворов (Sn_{0.9}Sb_{0.2}Te_{1.2}) 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 SnSb₄Te₇ + SnSb₂Te₄ + 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 материальведении. 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
51. *McAteer I.H., Seltz H.* // J. Am. Chem. Soc. 1936. V. 58. P. 2081.