



## Оригинальные статьи

Научная статья

УДК 546.47+546.833:536.7

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2025.27/12485>

## Термодинамическое исследование антимоноидов цинка методом электродвижущих сил

А. Р. Агаева<sup>1✉</sup>, С. Х. Мамедова<sup>2</sup>, Д. М. Бабанлы<sup>1,3</sup>, Я. И. Джафаров<sup>4</sup>, Д. Б. Тагиев<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Французско-Азербайджанский университет, Азербайджанский государственный университет нефти и промышленности,  
Низами 183, Баку AZ1000, Азербайджан

<sup>2</sup>Институт Шарля Садрона CNRS,  
Страсбург 67200, Франция

<sup>3</sup>Институт катализа и неорганической химии,  
пр. Г. Джавида 113, Баку AZ-1143, Азербайджан

<sup>4</sup>Бакинский государственный университет  
ул. З. Халилова, 23, Баку AZ-1048, Азербайджан

### Аннотация

Антимониды цинка и фазы на их основе представляют большой интерес как широко распространенные, недорогие и экологически безопасные термоэлектрические материалы. В настоящей работе представлены результаты термодинамического исследования соединений  $\text{ZnSb}$  и  $\text{Zn}_4\text{Sb}_3$  низкотемпературными (300–430 K) измерениями электродвижущих сил (ЭДС) концентрационных цепей с глицериновым электролитом.

Измерения ЭДС проводились с использованием равновесных образцов из двухфазных областей  $\text{ZnSb} + \text{Sb}$  и  $\text{ZnSb} + \text{Zn}_4\text{Sb}_3$  на фазовой диаграмме бинарной системы  $\text{Zn}-\text{Sb}$ . Фазовые составы полученных образцов контролировали методом рентгенофазового анализа (РФА). Из данных измерений методом наименьших квадратов получены линейные уравнения температурных зависимостей ЭДС, на основании которых и использованием соответствующих термодинамических выражений рассчитаны парциальная молярная свободная энергия Гиббса, энтальпия и энтропия цинка в сплавах.

На основе фазовой диаграммы системы  $\text{Zn}-\text{Sb}$  определены потенциалобразующие реакции для обоих бинарных соединений, на основании которых были рассчитаны их стандартные термодинамические функции образования и стандартные энтропии. Проведен сравнительный анализ полученных результатов с имеющимися литературными данными.

Результаты настоящей работы обладают высокой точностью и являются новым вкладом в термодинамику антимоноидов цинка.

**Ключевые слова:**  $\text{ZnSb}$ ,  $\text{Zn}_4\text{Sb}_3$ , метод ЭДС, электрохимические цепи, глицериновый электролит, термодинамические функции

**Для цитирования:** Агаева А. Р., Мамедова С. Х., Бабанлы Д. М., Джафаров Я. И., Тагиев Д. Б. Термодинамическое исследование антимоноидов цинка методом электродвижущих сил. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2025;27(1): 48–56. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2025.27/12485>

**For citation:** Aghayeva A. R., Mammadova S. H., Babanly D. M., Jafarov Ya. I., Tagiyev D. B. Thermodynamic study of zinc antimonides by the electromotive force measurements. *Condensed Matter and Interphases*. 2025;27(1): 48–56. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2025.27/12485>

✉ Айтакин Р. Агаева, e-mail: [aytekin\\_agayeva@mail.ru](mailto:aytekin_agayeva@mail.ru)

© Агаева А. Р., Мамедова С. Х., Бабанлы Д. М., Джафаров Я. И., Тагиев Д. Б., 2025



## 1. Введение

Пниктиды металлов представляют собой класс соединений, обладающих многообещающими электронными, оптическими, магнитными и т. д. свойствами, благодаря которым они нашли широкий спектр применения в различных областях современной технологии и промышленности. Так, бинарные и более сложные пниктиды и фазы на их основе считаются перспективными материалами для использования в высокоэффективных светодиодах, солнечных элементах, квантовом транспорте, маломощной высокоскоростной электронике, оптоэлектронике в диапазоне средних и длинных инфракрасных волн, генерации термоэлектрических (ТЕ) сигналов и т. д. [1–4]. Некоторые из них получили признание в физике и материаловедении как трехмерные топологические полуметаллы Дирака и предложены как полуметаллы Вейля, аксионные изоляторы и топологические сверхпроводники, что делает их уникальным исходным соединением для изучения этих состояний и фазовых переходов между ними [5–8].

Среди бинарных пниктидов фазы Zn-Sb являются наиболее изученными материалами, демонстрирующими многообещающие характеристики ТЭ. Кроме того, они являются распространенными на Земле, недорогими, экологически чистыми и стабильными при высоких температурах до ~1000 К материалами, что делает их одним из лучших вариантов для ТЭ-индустрии с момента открытия эффекта Зеебека [9–12].

Хотя антимониды цинка обладают теплопроводностью, подобной теплопроводности стекла, что делает их привлекательными для применения в термоэлектрических преобразователях, но низкая концентрация носителей по сравнению с современными термоэлектрическими материалами [13] вдохновила многих ученых попытаться улучшить их электрические свойства путем добавления легирующих примесей, таких как In, Al, Sn и т. д. [14–16].

Фазовая диаграмма системы Zn-Sb была тщательно изучена экспериментально и теоретически многими авторами [17–21]. Фазовые диаграммы, представленные в этих исследованиях, очень похожи, хотя топология немного отличается. Истинная равновесная фазовая диаграмма, определенная путем тщательного изучения с учетом различий между всеми предыдущими исследованиями, была представлена Х. Окамото [22]. Согласно [22], фазовая диаграмма Zn-Sb характеризуется образованием 3 антимонидов:

ZnSb,  $\text{Zn}_4\text{Sb}_3$  и  $\text{Zn}_3\text{Sb}_2$ . Первое соединение плавится при 818 К путем перитектического разложения и стабильно ниже своей температуры плавления. Соединения  $\text{Zn}_4\text{Sb}_3$  и  $\text{Zn}_3\text{Sb}_2$  плавятся с открытым максимумом при температурах 837 и 838 К соответственно.  $\text{Zn}_4\text{Sb}_3$  имеет 3 модификации: стабильную ниже 768 К ( $\alpha\text{-Zn}_4\text{Sb}_3$ ), между 768 и 803 К ( $\beta\text{-Zn}_4\text{Sb}_3$ ) и выше 803 К ( $\gamma\text{-Zn}_4\text{Sb}_3$ ) соответственно.  $\text{Zn}_3\text{Sb}_2$  существует в низкотемпературной и высокотемпературной модификациях и является метастабильным при комнатной температуре [22].

В недавнем исследовании [23] представлена обновленная фазовая диаграмма системы Zn-Sb с подробной информацией о составе, превращениях и температурах стабильности для четырех бинарных фаз. Согласно результатам [23], система Zn-Sb содержит два известных термоэлектрических материала:  $\text{Zn}_{1-\delta}\text{Sb}$  и  $\text{Zn}_{13-\delta}\text{Sb}_{10}$  (“ $\text{Zn}_4\text{Sb}_3$ ”), и две другие фазы:  $\text{Zn}_{9-\delta}\text{Sb}_7$  и  $\text{Zn}_{3-\delta}\text{Sb}_2$ , стабильные только при высоких температурах. Химическая формула известной фазы  $\text{Zn}_{4-\delta}\text{Sb}_3$  в соответствии с ее структурой и составом была предложена как  $\text{Zn}_{13-\delta}\text{Sb}_{10}$ .

Термодинамические свойства соединений необходимы для прогнозирования термического поведения и эволюции микроструктуры сплавов при изменении температуры. Поскольку ученые исследуют антимониды цинка для потенциальных применений в электронных и оптоэлектронных устройствах, наличие точных данных по их термодинамическим свойствам становится обязательным, открывая путь для их оптимизированного производства и использования в технологических целях. Термодинамические свойства антимонидов цинка изучались разными авторами и обобщены в современных обзорных статьях и базах данных [24–27]. Эти работы в основном посвящены определению их энтальпий и свободных энергий Гиббса образования с помощью калориметрических и высокотемпературных методов ЭДС, а также с помощью термодинамической оценки. Далее, в разделе обсуждений данной статьи, будут обсуждаться результаты этих исследований с упором на экспериментальные методы и модели, которые использовались для оценки связанных термодинамических свойств, и будут сравниваться с полученными в текущем исследовании. Поэтому для получения более достоверного набора термодинамических функций рекомендуется использовать экспериментальные данные, полученные в условиях, максимально приближенных к стандартным.

Для термодинамического анализа бинарных и более сложных неорганических систем обычно используются различные модификации метода ЭДС. В зависимости от различных факторов, таких как температура измерения, состав соединений и т. д., для измерения ЭДС могут применяться различные типы жидких и твердых электролитов [28–32].

Учитывая вышесказанное, настоящая работа посвящена термодинамическому исследованию антимонидов цинка методом низкотемпературных измерений ЭДС.

## 2. Экспериментальная часть

Составы приготовленных образцов, а также условия их синтеза и термического отжига, выбирались с учетом фазовой диаграммы системы Zn–Sb [22]. Для исследования термодинамических свойств антимонидов цинка, стабильных при комнатной температуре, были выбраны сплавы различного состава из двухфазных областей ZnSb + Sb и ZnSb + Zn<sub>4</sub>Sb<sub>3</sub>. Для термодинамического исследования соединений ZnSb и Zn<sub>4</sub>Sb<sub>3</sub> были выбраны два образца с составом 52 и 70 ат. % Sb из фазовой области ZnSb + Sb и два образца с составом 43 и 47 ат. % Sb из двухфазной области ZnSb + Zn<sub>4</sub>Sb<sub>3</sub> системы соответственно. Для подготовки образцов использовались элементы высокой чистоты (кусочки цинка от Sigma-Aldrich, номер CAS 7440-66-6 и кусочки сурьмы от Alfa-Aesar, номер CAS 7440-36-0).

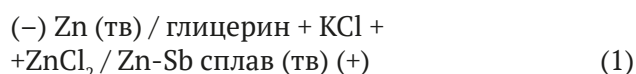
Для синтеза рассчитанные количества цинка и сурьмы взвешивались на аналитических весах и помещались в кварцевые ампулы. Ампулы откачивались до давления  $\sim 10^{-2}$  Па и нагревались до температуры 900 К. После 2–3 часов синтеза температура постепенно снижалась до 600 К, и образцы выдерживались при этой температуре в течение  $\sim 500$  часов.

Для подтверждения фазового состава приготовленных равновесных образцов использовался метод рентгенфазового анализа (РФА). РФА проводился при комнатной температуре с использованием дифрактометра D2 Phaser с CuK $\alpha$  излучением. Образцы сканировались от  $\sim 5$  до  $75^\circ$ . Программное обеспечение Topas 4.2 использовалось для изучения и анализа дифракционных картин.

Дифрактограммы образцов из каждой фазовой области представлены на рис. 1. Как видно, рентгеновский спектр образца с содержанием 47 ат. % Sb (рис. 1а) состоит из дифракционных

пиков соединений ZnSb и Zn<sub>4</sub>Sb<sub>3</sub>, тогда как порошковая дифрактограмма образца с содержанием 70 ат. % Sb (рис. 1б) состоит из дифракционных линий соединения ZnSb и элементарной сурьмы. Сигналов, принадлежащих другим фазам, на дифракционных картинах образцов не обнаружено, что подтверждает полноту процессов синтеза и гомогенизации.

Для начала измерений ЭДС была сконструирована нижеприведенная электрохимическая ячейка:



В качестве левого электрода использовали наиболее активный элемент системы — цинк, а в качестве правых электродов — приготовленные равновесные сплавы системы Zn–Sb. Для приготовления правых электродов предварительно синтезированные и отожженные образцы измельчали в порошок, прессовали в таблетки диаметром 5–6 мм и прикрепляли к молибденовым стержням. Молибденовые стержни и электроды покрывали стеклянными покрытиями для предотвращения возможного контакта между ними внутри раствора электролита.

Жидким электролитом сконструированной ячейки служил глицериновый раствор KCl (Sigma Aldrich, 99.999 %) с небольшой добавкой безводного ZnCl<sub>2</sub> (Sigma Aldrich, 99.999 %). В связи с наличием в электролите влаги и кислорода глицерин был тщательно обезвожен и дегазирован при температуре  $\sim 350$  К в условиях динамического вакуума. Приготовление электролита и электродов, а также технология сборки электрохимической ячейки (1) были реализованы, как описано в [33, 34].

Для сбора данных об ЭДС в интервале температур 300–430 К использовался цифровой мультиметр Keithley 2100 6 1/2 с входным сопротивлением 1014 Ом и точностью  $\pm 0.1$  мВ. Для измерения температуры использовались хромель-алюмелевая термопара и ртутный термометр. После выдерживания ячейки при температуре  $\sim 350$  К в течение 40–60 часов были получены первые равновесные значения разности потенциалов. Затем последующие измерения проводились каждые 3–4 часа, когда устанавливалась определенная температура. Для равновесных значений ЭДС разница между повторными измерениями не превышала 0.2 мВ при установившейся температуре.

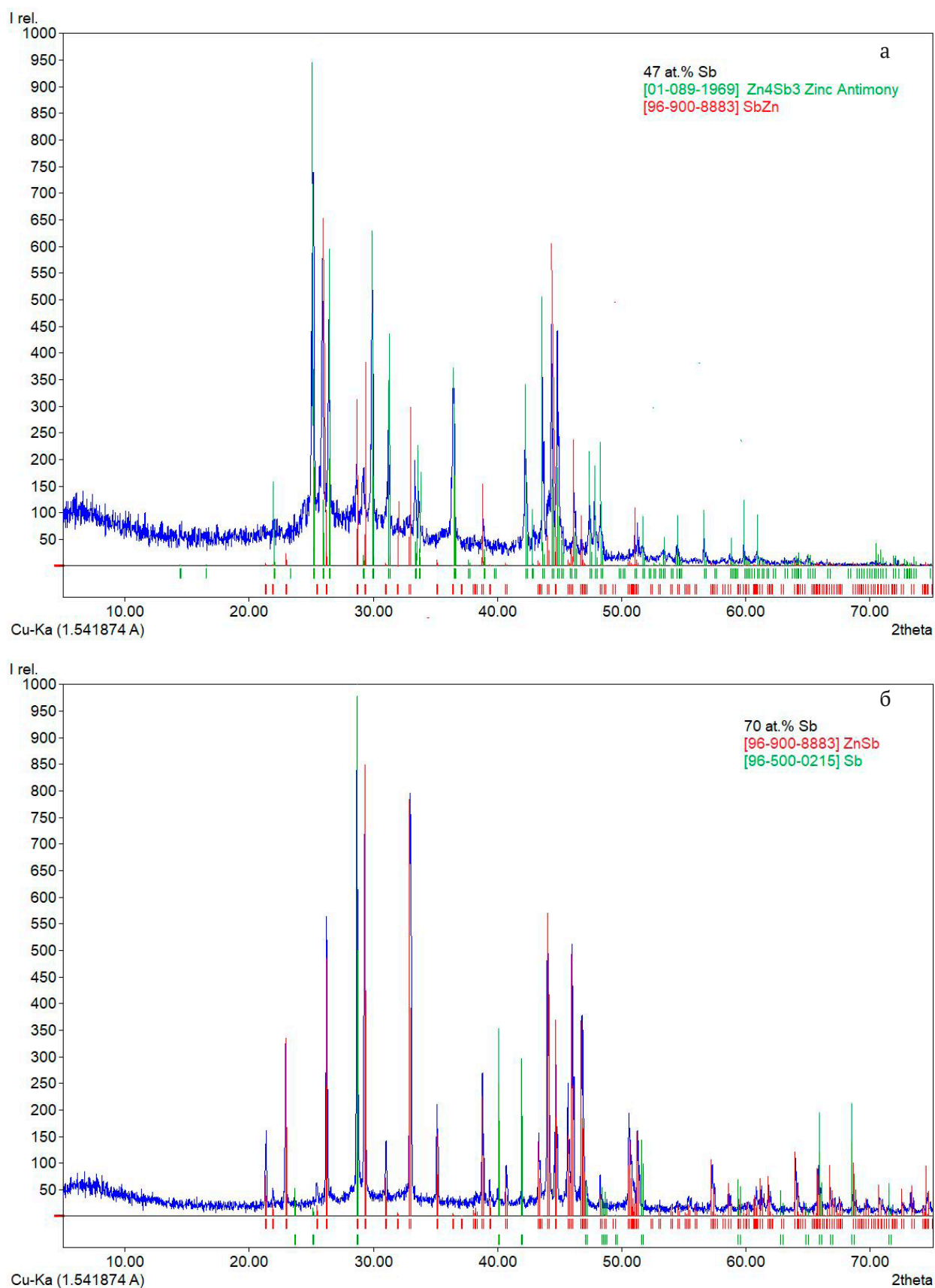


Рис. 1. Дифрактограммы образцов с составом 47 ат. % Sb (а) и 70 ат. % Sb (б) вдоль бинарной системы Zn–Sb

### 3. Результаты и обсуждения

Согласно результатам экспериментальных измерений, значения ЭДС были постоянными в пределах каждой из двухфазных областей  $\text{ZnSb} + \text{Sb}$  и  $\text{Zn}_4\text{Sb}_3 + \text{ZnSb}$ , независимо от общего состава электродных сплавов. Температурные зависимости значений ЭДС для обоих образцов представлены на рис. 2. Анализ зависимостей  $E \sim f(T)$  сплавов показал, что они практически линейны (рис. 2). Это подтверждает стабильность составов сосуществующих фаз в указанных выше гетерогенных фазовых областях в исследуемом диапазоне температур и дает основу для оценок парциальной энтропии и энтальпии по значениям температурных коэффициентов ЭДС [35, 36].

Собранные экспериментальные данные были обработаны с помощью метода наименьших квадратов в компьютерной программе Microsoft Office Excel для получения линейных уравнений.

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

где  $a$  и  $b$  — постоянные коэффициенты,  $n$  — число пар экспериментальных значений  $E$  и  $T$ ;  $\delta_E^2$  и  $\delta_b^2$  — дисперсии ошибок показаний ЭДС и коэффициента  $b$  соответственно;  $\bar{T}$  — среднее значение абсолютной температуры;  $t$  — критерий Стьюдента. При числе экспериментальных точек  $n = 30$  и доверительной вероятности 95 % критерий Стьюдента равен  $t \leq 2$ . Полученные линейные уравнения типа (2) представлены в табл. 1. На основе этих линейных уравнений и с использованием приведенных ниже термодинамических выражений были рассчитаны парциальная молярная свободная энергия Гиббса, энтальпия и энтропия цинка в сплавах [33–36]:

$$\Delta \bar{G}_{\text{Zn}} = -zFE, \quad (3)$$

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

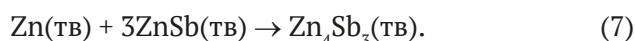
$$\Delta \bar{H}_{\text{Zn}} = -zF \left[ E - T \left( \frac{\partial E}{\partial T} \right)_p \right] = -zFa. \quad (5)$$

Полученные относительные парциальные молярные функции цинка в сплавах представлены в табл. 2.

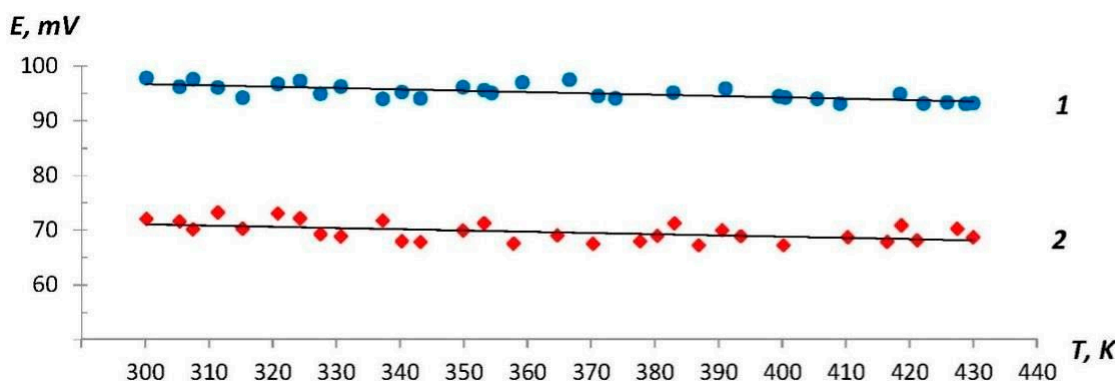
Согласно фазовой диаграмме бинарной системы  $\text{Zn-Sb}$  [22], соединение  $\text{ZnSb}$  является наиболее богатой сурьмой фазой в системе и находится с ней в равновесии  $\text{ZnSb} + \text{Sb}$ . Следовательно, парциальные молярные функции цинка в этой области являются термодинамическими функциями следующей потенциалобразующей реакции:



Эта реакция аналогична реакции образования соединения  $\text{ZnSb}$  из его элементарных компонентов. Поэтому соответствующие парциальные молярные функции цинка в области фаз  $\text{ZnSb} + \text{Sb}$  являются стандартными термодинамическими функциями образования  $\text{ZnSb}$ . Парциальные молярные функции цинка в двухфазной области  $\text{Zn}_4\text{Sb}_3 + \text{ZnSb}$  (табл. 2) являются термодинамическими функциями следующей потенциалобразующей реакции:



В соответствии с реакцией (7) для расчета стандартных свободной энергии Гиббса, энтальпии и энтропии образования промежуточного соединения  $\text{Zn}_4\text{Sb}_3$  были использованы следующие уравнения:



**Рис. 2.** Графики  $E \sim f(T)$  для образцов системы  $\text{Zn-Sb}$ : (а) фазовая область  $\text{ZnSb} + \text{Sb}$ ; (б) фазовая область  $\text{ZnSb} + \text{Zn}_4\text{Sb}_3$

**Таблица 1.** Температурные зависимости ЭДС для ячеек типа (1) в некоторых фазовых областях системы Zn–Sb в интервале температур 300–430 К

Фазовая область	$E, mV = a + bT \pm 2S_E(T)$
ZnSb(тв) + Sb(тв)	$103.95 - 0.0243T \pm 2 \left[ \frac{1.04}{30} + 2.1 \cdot 10^{-5} (T - 363.5)^2 \right]^{1/2}$
$Zn_4Sb_3(тв) + ZnSb(тв)$	$77.78 + 0.0225T \pm 2 \left[ \frac{2.26}{30} + 4.7 \cdot 10^{-5} (T - 363.2)^2 \right]^{1/2}$

**Таблица 2.** Парциальные молярные термодинамические функции цинка в сплавах системы Zn–Sb при 298 К

Фазовая область	$-\Delta \bar{G}_{Zn}, \text{кДж/моль}$	$\Delta \bar{H}_{Zn}, \text{кДж/моль}$	$\Delta \bar{S}_{Zn}, \text{Дж/(моль·К)}$
ZnSb(тв) + Sb(тв)	$18.66 \pm 0.14$	$20.06 \pm 0.64$	$-4.69 \pm 1.76$
$Zn_4Sb_3(тв) + ZnSb(тв)$	$13.71 \pm 0.20$	$15.01 \pm 0.98$	$-4.36 \pm 2.66$

$$\Delta_f Z^0(Zn_4Sb_3) = \Delta \bar{Z}_{Zn} + 3\Delta_f Z^0(ZnSb), \quad (8)$$

где  $Z \cong G, H$ , или  $S$ .

Абсолютные энтропии соединений ZnSb и  $Zn_4Sb_3$  были рассчитаны с использованием следующих уравнений:

$$S^0(ZnSb) = \Delta \bar{S}_{Zn} + S_{Zn}^0 + S_{Sb}^0 \quad (9)$$

$$S^0(Zn_4Sb_3) = \Delta \bar{S}_{Zn} + S_{Zn}^0 + 3S_{ZnSb}^0. \quad (10)$$

Погрешности рассчитывались методом накопления ошибок. Абсолютные энтропии элементарных цинка и сурьмы, ис-

пользованные для расчетов, были взяты из [25]:  $S^0(Zn) = 41.63 \pm 0.13 \text{ Дж/(моль·К)}$ ;  $S^0(Sb) = 45.69 \pm 0.63 \text{ Дж/(моль·К)}$ . Рассчитанные стандартные интегральные термодинамические функции обоих соединений и имеющиеся литературные данные сведены в табл. 3.

Значения  $\Delta_f G^0$  в таблице, относящиеся к исследованиям с измерениями ЭДС [38–40, 46], рассчитаны нами для 298 К на основе результатов этих исследований. Сравнительный анализ значений в таблице показывает, что результаты настоящего исследования для соединения ZnSb

**Таблица 3.** Стандартные интегральные термодинамические функции антимонидов цинка

$-\Delta_f G^0$	$-\Delta_f H^0$ кДж/моль	$\Delta_f S^0$ Дж/(моль·К)	$S^0$	$S^0$	Источник, метод
ZnSb	$18.7 \pm 0.2$	$20.1 \pm 0.7$	$-4.7 \pm 1.8$	$82.6 \pm 2.5$	Эта работа, ЭДС
	19.89	21.80			[37], ЭДС
	17.75	19.10			[38], ЭДС
	16.28	16.46			[39], ЭДС
	16.53	17.15			[40], ЭДС
	17.68	19.00			[41], давл. паров
		12.8			[42], калориметр.
		74.47			[43], калориметр.
	19.5	22.49			[17], оптимизация
	20.36	22.98			[44], оптимизация
		22.92			[45], оптимизация
		$19.0 \pm 1.3$		$82.6 \pm 1.7$	[24], рекоменд.
	17.40	16.74		$89.54 \pm 2.1$	[25], рекоменд.
	17.72	18.93		83.08	[26], рекоменд.
$Zn_4Sb_3$	$69.7 \pm 0.7$	$75.2 \pm 3.0$	$-18.5 \pm 7.9$	$285.1 \pm 10.4$	Эта работа, ЭДС
	65.30	74.90			[37], ЭДС
	55.48	37.24			[39], ЭДС
	56.82	54.79			[46], ЭДС
	61.31	65.57			[44], оптимизация
	65.02	65.65			[47], оптимизация

хорошо согласуются с результатами измерений ЭДС, приведенными в [37, 38], полученными методом измерения давления паров [41], а также с термодинамически оптимизированными в [17, 44, 45]. Результаты, полученные в других исследованиях ЭДС, несколько ниже. Величины, полученные в ходе двух различных калориметрических исследований, отличаются друг от друга более чем в 5 раз, поэтому они, естественно, незначимы. Следует также отметить, что для соединения  $\text{ZnSb}$  величины, приведенные в справочниках [24–26], несколько отличаются от наших результатов. Среди них результаты [24] и [26] лучше согласуются с настоящим исследованием.

Термодинамические свойства соединения  $\text{Zn}_4\text{Sb}_3$  экспериментально изучались только с использованием метода ЭДС [37, 39, 46], пока наши исследования и их термодинамическая оптимизация не были проведены [44, 47]. Как видно из табл. 3, наши результаты ближе к [37], а также согласуются с оптимизированными термодинамическими величинами. Таким образом, полученные стандартные термодинамические функции обладают высокой точностью и минимизируют существующие противоречия, особенно для стандартной энтропии и свободной энергии Гиббса образования для обоих соединений.

#### 4. Заключение

В настоящей работе представлены результаты термодинамического исследования соединений  $\text{ZnSb}$  и  $\text{Zn}_4\text{Sb}_3$  методом низкотемпературной ЭДС. Используя образцы из фазовых областей системы  $\text{ZnSb}+\text{Sb}$  и  $\text{Zn}_4\text{Sb}_3+\text{ZnSb}$  в качестве правого электрода, получены линейные уравнения температурных зависимостей ЭДС. Из этих линейных уравнений рассчитаны парциальные молярные термодинамические функции цинка в сплавах. На основе  $T$ - $x$  диаграммы системы  $\text{Zn}-\text{Sb}$  определены потенциалобразующие реакции для обоих бинарных соединений и, далее, определены их стандартные интегральные термодинамические функции. Набор полученных стандартных термодинамических величин отличается высокой точностью и вносит новый вклад в термодинамику антимонидов цинка. Эти результаты позволяют минимизировать противоречия между имеющимися литературными данными.

#### Заявленный вклад авторов

Авторы внесли равный вклад в статью.

#### Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет известных конкурирующих финансовых интересов или личных отношений, которые могли бы повлиять на работу, представленную в этой статье.

#### Список литературы

1. Assoud A., Kleinke H. *Metal pnictides: structures and thermoelectric properties. Handbook of Solid-State Chemistry*. 2017. <https://doi.org/10.1002/9783527691036.hsscvol1012>
2. Rasaki S. A., Thomas T., Yang M. Iron based chalcogenide and pnictide superconductors: from discovery to chemical ways forward. *Progress in Solid State Chemistry*. 2020;59: 100282. <https://doi.org/10.1016/j.progsolidstchem.2020.100282>
3. Kumar J., Gautam G. S. Study of pnictides for photovoltaic applications. *Physical Chemistry Chemical Physics*. 2023;25(13): 9626–9635. <https://doi.org/10.1039/D2CP04453F>
4. Marchand R., Jeitschko W. Ternary lanthanoid-transition metal pnictides with  $\text{ThCr}_2\text{Si}_2$ -type structure. *Journal of Solid-State Chemistry*. 1978;24(3-4): 351–357. [https://doi.org/10.1016/0022-4596\(78\)90026-9](https://doi.org/10.1016/0022-4596(78)90026-9)
5. Liu Z. K., Jiang J., Zhou B., ... Chen Y. L. A stable three-dimensional topological Dirac semimetal  $\text{Cd}_3\text{As}_2$ . *Nature Materials*. 2014;13(7): 677–681. <https://doi.org/10.1038/nmat3990>
6. Liu Z. K., Zhou B., Zhang Y., ... Chen Y. L. Discovery of a three-dimensional topological Dirac semimetal,  $\text{Na}_3\text{Bi}$ . *Science*. 2014;343(6173): 864–867. <https://doi.org/10.1126/science.1245085>
7. Wang Z., Weng H., Wu Q., Dai X., Fang Z. Three-dimensional Dirac semimetal and quantum transport in  $\text{Cd}_3\text{As}_2$ . *Physical Review B – Condensed Matter and Materials Physics*. 2013;88(12): 125427. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.88.125427>
8. Crassee I., Sankar R., Lee W. L., Akrap A., Orlita M. 3D Dirac semimetal  $\text{Cd}_3\text{As}_2$ : a review of material properties. *Physical Review Materials*. 2018;2(12): 120302. <https://doi.org/10.1103/PhysRevMaterials.2.120302>
9. Song X., Finstad T. G. Review of research on the thermoelectric material  $\text{ZnSb}$ . *Thermoelectrics for power generation: a look at trends in the technology*. 2016. <https://doi.org/10.5772/65661>
10. Castellero A., Fanciulli C., Carlini R., ... Baricco M. Effect of processing routes on the synthesis and properties of  $\text{Zn}_4\text{Sb}_3$  thermoelectric alloy. *Journal of Alloys and Compounds*. 2015;653: 54–60. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2015.08.251>
11. Sreeparvathy P. C., Kanchana V., Vaitheeswaran G. Thermoelectric properties of zinc based pnictide semiconductors. *Journal of Applied Physics*. 2016;119(8): 085701. <https://doi.org/10.1063/1.4942011>
12. Bjerg L., Madsen G. K. H., Iversen B. B. Enhanced thermoelectric properties in zinc antimonides. *Chemistry of Materials*. 2011;23(17): 3907–3914. <https://doi.org/10.1021/cm201271d>
13. Snyder G. J., Toberer E. S. Complex thermoelectric materials. *Nature Materials*. 2008;7(2): 105–114. <https://doi.org/10.1038/nmat2090>

14. Ostovari Moghaddam A., Shokuhfar A., Zhang Y., ... Cabot A. Ge-doped ZnSb/ $\beta$ -Zn<sub>4</sub>Sb<sub>3</sub> nanocomposites with high thermoelectric performance. *Advanced Materials Interfaces*. 2019;6(18): 1900467. <https://doi.org/10.1002/admi.201900467>
15. Carlini R., Marré D., Pallecchi I., Ricciardi R., Zanichchi G. Thermoelectric properties of Zn<sub>4</sub>Sb<sub>3</sub> intermetallic compound doped with aluminum and silver. *Intermetallics*. 2014;45: 60–64. <https://doi.org/10.1016/j.intermet.2013.10.002>
16. Gau H. J., Yu J. L., Wu C. C., Kuo Y. K., Ho C. H. Thermoelectric properties of Zn–Sb alloys doped with In. *Journal of Alloys and Compounds*. 2009;480(1): 73–75. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2008.09.202>
17. Liu X. J., Wang C. P., Ohnuma I., Kainuma R., Ishida K. Thermodynamic assessment of the phase diagrams of the Cu–Sb and Sb–Zn systems. *Journal of Phase Equilibria*. 2000;21: 432–442. <https://doi.org/10.1361/105497100770339608>
18. Izard V., Record M. C., Tedenac J. C., Fries S. G. Discussion on the stability of the antimony zinc binary phases. *Calphad*. 2001;25(4): 567–581. [https://doi.org/10.1016/S0364-5916\(02\)00008-1](https://doi.org/10.1016/S0364-5916(02)00008-1)
19. Adjad F., Belbacha E. D., Bouharkat M., Kerboub A. Crystallographic study of the intermediate compounds SbZn, Sb<sub>2</sub>Zn<sub>3</sub> and Sb<sub>2</sub>Zn<sub>5</sub>. *Journal of Alloys and Compounds*. 2006;419(1–2): 267–270. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2005.09.068>
20. Adjad F., Belbacha E. D., Bouharkat M. Differential calorimetric analysis of the binary system Sb–Zn. *Journal of alloys and compounds*. 2007;430(1–2): 85–91. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2006.04.051>
21. Li J. B., Record M. C., Tedenac J. C. A thermodynamic assessment of the Sb–Zn system. *Journal of Alloys and Compounds*. 2007;438(1–2): 171–177. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2006.08.035>
22. Okamoto H. Sb–Zn (Antimony–Zinc). *Journal of Phase Equilibria and Diffusion*. 2008;29: 290–290. <https://doi.org/10.1007/s11669-008-9315-y>
23. Lo C. W. T., Svitlyk V., Chernyshov D., Mozharivskiy Y. The updated Zn–Sb phase diagram. How to make pure Zn<sub>13</sub>Sb<sub>10</sub> (“Zn<sub>4</sub>Sb<sub>3</sub>”). *Dalton Transactions*. 2018;47(33): 11512–11520. <https://doi.org/10.1039/C8DT02521E>
24. Kubaschewski O., Alcock C. B., Spenser P. *Materials Thermochemistry*. Oxford: Pergamon Press; 1993. 6<sup>th</sup> edn. 363 p.
25. Iorish V. S., Yungman V. S. (eds.). *Thermal constants of substances: database, 2006. Version 2*.
26. Barin I. *Thermochemical data of pure substances*. New York: Wiley-VCH; 2008. 3<sup>rd</sup> edn. 2003 p.
27. Schlesinger M. E. Thermodynamic properties of solid binary antimonides. *Chemical Reviews*. 2013;113(10): 8066–8092. <https://doi.org/10.1021/cr400050e>
28. Aliev Z. S., Babanly M. B., Shevelkov A. V., Babanly D. M., Tedenac J. C. Phase diagram of the Sb–Te–I system and thermodynamic properties of SbTeI. *International journal of materials research*. 2012;103(3): 290–295. <https://doi.org/10.3139/146.110646>
29. Imamaliyeva S. Z., Musayeva S. S., Babanly D. M., Jafarov Y. I., Taghiyev D. B., Babanly M. B. Determination of the thermodynamic functions of bismuth chalcogenides by EMF method with morpholinium formate as electrolyte. *Thermochimica Acta*. 2019;679: 178319. <https://doi.org/10.1016/j.tca.2019.178319>
30. Aliev Z. S., Musayeva S. S., Imamaliyeva S. Z., Babanly M. B. Thermodynamic study of antimony chalcogenides by EMF method with an ionic liquid. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. 2018;133: 1115–1120. <https://doi.org/10.1007/s10973-017-6812-4>
31. Alverdiyev I. J., Aliev Z. S., Bagheri S. M., Mashadiyeva L. F., Yusibov Y. A., Babanly M. B. Study of the  $2\text{Cu}_2\text{S} + \text{GeSe}_2 \leftrightarrow 2\text{Cu}_2\text{Se} + \text{GeS}_2$  reciprocal system and thermodynamic properties of the  $\text{Cu}_8\text{GeS}_{6-x}\text{Se}_x$  solid solutions. *Journal of Alloys and Compounds*. 2017;691: 255–262. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.08.251>
32. Mashadiyeva L. F., Mammadli P. R., Babanly D. M., Ashirov G. M., Shevelkov A. V., Yusibov Y. A. Solid-phase equilibria in the Cu–Sb–S system and thermodynamic properties of copper–antimony sulfides. *JOM*. 2021;73: 1522–1530. <https://doi.org/10.1007/s11837-021-04624-y>
33. Babanly M. B., Yusibov Y. A. *Electrochemical methods in thermodynamics of inorganic systems*. Baku: BSU Publ.; 2011. 306 p.
34. Morachevsky A. G., Voronin G. F., Heiderich V. A., Kutsenok I. B. *Electrochemical methods of research in the thermodynamics of metallic systems*. ICC “Akademkniga” Publ.; 2003. 334 p.
35. Babanly M. B., Yusibov Y. A., Babanly N. B. In: *Electromotive force and measurement in several systems*. S. Kara (ed.). London: Intechweb. Org; 2011. p. 57. <https://doi.org/10.5772/28934>
36. Shao Y. (ed.). *Electrochemical cells – new advances in fundamental research and applications*. London: InTech; 2012. 252 p. <https://doi.org/10.5772/1890>
37. Goryacheva V. I., Geiderikh V. A. The thermodynamic properties of phases in the zinc–antimony system. *Russian Journal of Physical Chemistry A*. 1997;71(4): 526–529.
38. Goncharuk L. V., Lukashenko G. M. Thermodynamic properties of zinc antimonides. *Journal of Applied Chemistry. USSR (Engl. Transl.)*. 1988;62(8): 10.
39. Zabdyr L. A. Thermodynamic properties of zinc antimonides. *Canadian Metallurgical Quarterly*. 1980;19(4): 359–362. <https://doi.org/10.1179/cmqr.1980.19.4.359>
40. Eremenko V. N., Lukashenko G. M. Thermodynamic properties of higher zinc antimonide. *Russian Journal of Inorganic Chemistry. (Engl. Transl.)*. 1963;8(3).
41. Hirayama C. The dissociation pressure of zinc antimonide. *Journal of The Electrochemical Society*. 1963;110(1): 88. <https://doi.org/10.1149/1.2425680>
42. Stolyarova T. A. Enthalpy of formation of zinc antimonite ZnSb. *Russian Metallurgy (Metally). (Engl. Transl.)*. 1979;6: 61.
43. Shchukarev S. A., Morozova M. P., Sapozhnikov Yu. P. Enthalpy of formation of compounds of zinc with antimony. *Journal of General Chemistry of the USSR (Engl. Transl.)*. 1956;26: 321.
44. Liu Y., Tedenac J. C. Thermodynamic modeling of the Cd–Sb–Zn ternary system. *Calphad*. 2009;33(4): 684–694. <https://doi.org/10.1016/j.calphad.2009.08.006>
45. Li J. B., Record M. C., Tedenac J. C. A thermodynamic assessment of the Sb–Zn system. *Journal of Alloys and Compounds*. 2007;438(1–2): 171–177. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2006.08.035>

46. Seltz H., DeWitt B. J. A thermodynamic study of the lead-antimony system. *Journal of the American Chemical Society*. 1939;61(10): 2594–2597. <https://doi.org/10.1021/ja01265a007>

47. Zabdyr L. A. Equilibrium diagram and thermodynamic properties of cadmium—antimony binary alloys. Critical assessment. *Calphad*. 1993;17(2): 125–132. [https://doi.org/10.1016/0364-5916\(93\)90012-Z](https://doi.org/10.1016/0364-5916(93)90012-Z)

### Сведения об авторах

*Айтакин Р. Агаева*, аспирантка по физической химии, лаборант кафедры физики Французско-Азербайджанского университета (Баку, Азербайджан).

<https://orcid.org/0000-0001-8184-0762>

[aytekin\\_agayeva@mail.ru](mailto:aytekin_agayeva@mail.ru)

*Сакина Х. Мамедова*, аспирантка по полимерной химии Института Шарля Садрона CNRS (Страсбург, Франция).

<https://orcid.org/0009-0000-5731-9993>

[sakina.mammadova@ufaz.az](mailto:sakina.mammadova@ufaz.az)

*Дунья М. Бабанлы*, д. х. н., доцент, заведующая кафедрой химии, научный сотрудник-преподаватель Французско-Азербайджанского университета (Баку, Азербайджан).

<https://orcid.org/0000-0002-8330-7854>

[dunya.babanly@ufaz.az](mailto:dunya.babanly@ufaz.az)

*Ясин И. Джафаров*, д. х. н., профессор, заведующий кафедрой общей и неорганической химии Бакинского государственного университета (Баку, Азербайджан).

<https://orcid.org/0000-0002-3968-8725>

[yasin.cafarov@hotmail.com](mailto:yasin.cafarov@hotmail.com)

*Дильгам Б. Тагиев*, профессор (химия), академик, вице-президент Национальной академии наук Азербайджана, генеральный директор «Института катализа и неорганической химии» (Баку, Азербайджан).

<https://orcid.org/0000-0002-8312-2980>

[dtagiyev@rambler.ru](mailto:dtagiyev@rambler.ru)

Поступила в редакцию 19.09.2024; одобрена после рецензирования 03.10.2024; принята к публикации 15.10.2024; опубликована онлайн 25.03.2025.