

Конденсированные среды и межфазные границы

<https://journals.vsu.ru/kcmf/>

Оригинальные статьи

Научная статья

УДК 544.344.015.3: 546.24

Научная специальность ВАК – 1.4.1. Неорганическая химия

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2025.27/13322>

Фазовые равновесия в системе $\text{GeTe}-\text{Sb}_2\text{Te}_3-\text{Te}$

Э. Р. Набиев¹, Э. Н. Оруджлу^{2✉}, А. А. Гасанов², А. И. Агазаде³, С. Г. Алиева⁴, Ю. А. Юсивов¹

¹Гяндзинский государственный университет,
пр. Г. Алиева, 429, Гянджа AZ-2001, Азербайджан

²Азербайджанский государственный университет нефти и промышленности,
пр. Азадлыг, 16/21, Баку AZ-1010, Азербайджан

³Институт катализа и неорганической химии НАН Азербайджана,
пр. Г. Джавида, 113, Баку AZ-1143, Азербайджан

⁴Нахчivanский государственный университет,
пр. Г. Алиева, 1, Нахчivanь AZ-7000, Азербайджан

Аннотация

Цель статьи: Теллуриды германия-сурьмы представляют значительный практический интерес как термоэлектрики с низкой теплопроводностью, топологические изоляторы и материалы с фазовой памятью. В данной работе представлены результаты исследования фазовых равновесий в области составов $\text{GeTe}-\text{Sb}_2\text{Te}_3-\text{Te}$ системы $\text{Ge}-\text{Sb}-\text{Te}$ методами дифференциального-термического анализа, рентгенофазового анализа и сканирующей электронной микроскопии.

Экспериментальная часть: Исследованные образцы были синтезированы по специальной методике, позволяющей получить их в состоянии, максимально близком к равновесному.

Выводы: Построены диаграмма твердофазных равновесий при 300 К, проекция поверхности ликвидуса и некоторые политечнические сечения фазовой диаграммы. Очерчены поля первичной кристаллизации фаз, определены нон- и моновариантные равновесия. Согласно полученной картине фазовых равновесий, кривые моновариантных равновесий, берущие начало из перитектических и эвтектической точек граничной системы $\text{GeTe}-\text{Sb}_2\text{Te}_3$, претерпевают трансформации в определенных переходных точках. В области составов, богатых теллуром, протекает ряд нонвариантных переходных реакций, соответствующих совместной кристаллизации двухфазных смесей теллуридных фаз и элементарного теллура.

Ключевые слова: слоистые теллуриды германия-сурьмы, материалы с фазовой памятью, топологический изолатор, фазовая диаграмма

Источник финансирования: Работа выполнена при финансовой поддержке Азербайджанского научного Фонда – Грант № AEF-MCG-2022-1(42)-12/10/4-M-10.

Для цитирования: Набиев Э. Р., Оруджлу Э. Н., Гасанов А. А., Агазаде А. И., Алиева С. Г., Юсивов Ю. А. Фазовые равновесия в системе $\text{GeTe}-\text{Sb}_2\text{Te}_3-\text{Te}$. Конденсированные среды и межфазные границы. 2025;26(4): 639–650. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2025.27/13322>

✉ Оруджлу Эльнур Н, e-mail: elnur.oruclu@yahoo.com

© Набиев Э. Р., Оруджлу Э. Н., Гасанов А. А., Агазаде А. И., Алиева С. Г., Юсивов Ю. А., 2025



Контент доступен под лицензией Creative Commons Attribution 4.0 License.

1. Введение

Тройные соединения систем $\text{A}^{\text{IV}}-\text{B}^{\text{V}}-\text{Te}$ ($\text{A}^{\text{IV}}-\text{Ge}$, Sn , Pb ; $\text{B}^{\text{V}}-\text{Sb}$, Bi), имеющие слоистые тетрадимитоподобные структуры, давно находятся в сфере внимания исследователей как термоэлектрические материалы с аномально низкой теплопроводностью [1–6]. Открытие в начале нашего столетия нового квантового состояния материи – топологического изолятора [7, 8] дало новый мощный импульс исследованиям этих соединений и фаз на их основе. Оказалось, что соединения гомологического ряда $\text{A}^{\text{IV}}\text{Te}\cdot\text{mB}^{\text{V}}_2\text{Te}_3$ ($\text{A}^{\text{IV}}\text{B}^{\text{V}}_2\text{Te}_4$, $\text{A}^{\text{IV}}\text{B}^{\text{V}}_4\text{Te}_7$, $\text{A}^{\text{IV}}\text{B}^{\text{V}}_6\text{Te}_{10}$ и др.) и твердые растворы на их основе являются 3D топологическими изоляторами и весьма перспективны для применения в различных областях высоких технологий, включая спинtronику, квантовые компьютеры, сканирующие устройства, использующиеся в системах безопасности и медицине и т. д. [9–17]

Последнее время особое внимание исследователей привлекают соединения и сплавы системы $\text{GeTe}-\text{Sb}_2\text{Te}_3$ с обратимым фазовым переходом между кристаллической и аморфной состояниями, вызванным очень коротким (всего несколько десятков наносекунд) лазерным излучением. Эти сплавы, названные материалами с фазовой памятью, уже применяются в качестве материала памяти в перезаписываемых оптических дисках и имеют большой потенциал для использования в создании на их основе энергонезависимой альтернативы традиционной флеш-памяти [18–24].

На начальном этапе исследований по разработке новых сложных неорганических материалов, в частности, халькогенидных, очень важно наличие надежных данных по фазовым равновесиям в соответствующих системах [25–29]. В обзорной статье [26] на основании критического анализа имеющейся литературы показано, что данные по фазовым диаграммам большинства систем типа $\text{A}^{\text{IV}}\text{Te}-\text{B}^{\text{V}}_2\text{Te}_3$ противоречивы и нуждаются в уточнении. Учитывая это, нами предприняты повторные детальные исследования фазовых равновесий в некоторых системах типа $\text{A}^{\text{IV}}\text{Te}-\text{B}^{\text{V}}_2\text{Te}_3$ с применением специально разработанной методики синтеза равновесных образцов, а также термодинамических свойств промежуточных фаз [30–37].

Исследование фазовых равновесий в системе $\text{Ge}-\text{Sb}-\text{Te}$ посвящены многочисленные работы [38–46], часть которых обобщена в [43]. По данным [38] в квазибинарной системе $\text{GeTe}-\text{Sb}_2\text{Te}_3$ образуются тройные соединения $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$,

GeSb_2Te_4 , GeSb_4Te_7 , плавящиеся с разложением по перитектическим реакциям при 903, 888 и 875 К соответственно, а также широкие области твердых растворов на основе обоих исходных соединений. В работе [39] представлены результаты исследования фазовых равновесий в области составов $\text{GeTe}-\text{Sb}_2\text{Te}_3-\text{Te}$, а в [40, 41] – в области $\text{Ge}-\text{GeTe}-\text{Sb}_2\text{Te}_3-\text{Sb}$. В работе [42] приведены результаты термодинамического исследования некоторых тройных соединений системы $\text{GeTe}-\text{Sb}_2\text{Te}_3$ методом калориметрии.

В работах [44, 45], опубликованных в начале нашего века, представлены результаты повторных исследований твердофазных равновесий в системе $\text{Ge}-\text{Sb}-\text{Te}$ и кристаллических структур теллуридов германия-сурьмы. Авторы [44] представили компилятивную фазовую диаграмму системы $\text{GeTe}-\text{Sb}_2\text{Te}_3$, построенную на основе данных [38], с добавлением составов других известных и предполагаемых тройных соединений без указания характера и температур их плавления (рис. 1а). Учитывая компилятивный характер указанной диаграммы, в [46] предпринято новое детальное исследование указанной системы. Показано, что она характеризуется наличием шести тройных соединений: $\text{Ge}_4\text{Sb}_2\text{Te}_7$, $\text{Ge}_3\text{Sb}_2\text{Te}_6$, $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$, GeSb_2Te_4 , GeSb_4Te_7 и $\text{GeSb}_6\text{Te}_{10}$. Первые два плавятся с разложением по твердофазной реакции, а остальные – по перитектическим реакциям при 863, 854, 848 и 843 К соответственно (рис. 1). В [46] представлены уточненные параметры кристаллических решеток всех указанных соединений.

Новые данные, полученные в [46] для ключевого разреза $\text{GeTe}-\text{Sb}_2\text{Te}_3$ тройной системы $\text{Ge}-\text{Sb}-\text{Te}$, указывают на необходимость пересмотра ее полной Т-х-у диаграммы и определения полей первичной кристаллизации всех выявленных тройных соединений.

Учитывая вышеизложенное, мы предприняли повторное исследование фазовых равновесий в системе $\text{Ge}-\text{Sb}-\text{Te}$. В данной работе представлена новая уточненная картина фазовых равновесий указанной системы в области составов $\text{GeTe}-\text{Sb}_2\text{Te}_3-\text{Te}$, включающая проекцию поверхности ликвидуса, изотермическое сечение при 300 К и некоторые полигермические сечения фазовой диаграммы.

2. Экспериментальная часть

2.1. Синтез

Сплавы для проведения исследования были приготовлены в 2 этапа. На первом этапе были

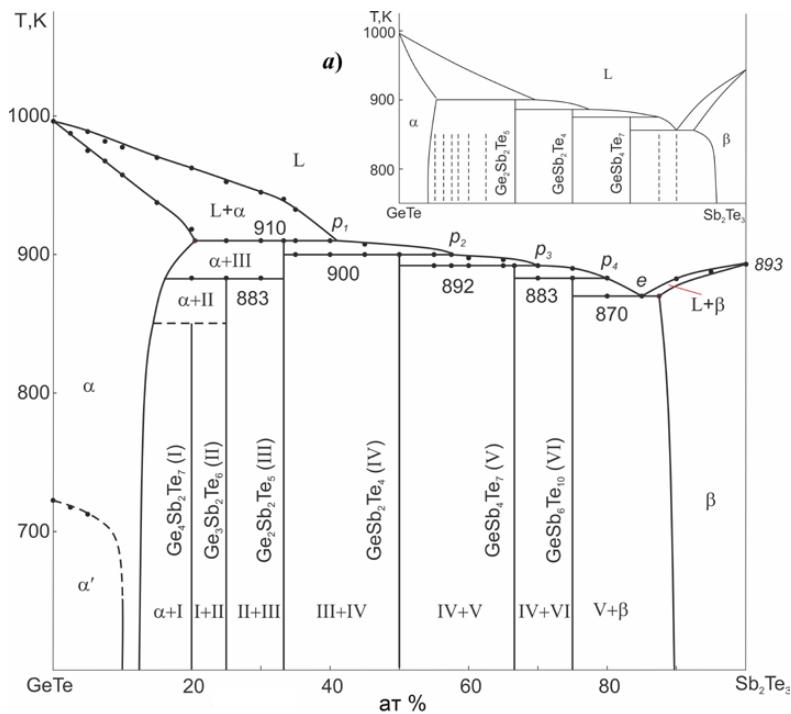


Рис. 1. Фазовая диаграмма системы $\text{GeTe}-\text{Sb}_2\text{Te}_3$ [46]. а) компилятивная фазовая диаграмма по [44, 45]

синтезированы и идентифицированы методами дифференциального-термического анализа (ДТА) и рентгенофазового анализа (РФА) исходные бинарные теллуриды GeTe и Sb_2Te_3 . Синтез проводили сплавлением элементарных компонентов высокой степени чистоты в эвакуированных до остаточного давления $\sim 10^{-2}$ Па кварцевых ампулах. На втором этапе сплавлением полученных теллуридов и элементарного теллура в различных стехиометрических соотношениях также в условиях вакуума, были получены промежуточные сплавы системы $\text{GeTe}-\text{Sb}_2\text{Te}_3-\text{Te}$.

На втором этапе синтеза были учтены результаты работ [46–48], в которых показано, что даже длительный (до 3000 ч.) термический отжиг объемных образцов слоистых тетрадимитоподобных фаз, полученных традиционным методом сплавления, не приводит к достижению равновесного состояния. Согласно авторам указанных работ, это связано со слабой диффузией между слоями в слоистой структуре фаз. Учитывая результаты этих работ, сплавы после сплавления были закалены бросыванием их в ледяную воду с последующим гомогенизирующим отжигом. Закалку проводили в интервале температур 900–1050 К в зависимости от состава, а гомогенизирующий отжиг – при 620 К в течение 1000 ч. Затем сплавы охлаждали в режиме выключенной печи.

2.2. Методы

Дифференциальный-термический анализ (ДТА), рентгенофазовый анализ (РФА) и сканирующая электронная микроскопия (СЭМ) были использованы при исследовании сплавов.

Кривые термического нагревания снимали на дифференциальном сканирующем калориметре DSC NETZSCH 404 F1 Pegasus system и на установке многоканального ДТА, собранной на основе электронного регистратора данных «TC-08 Thermocouple Data Logger». Порошковые дифрактограммы были получены на дифрактометре Bruker D8 с $\text{CuK}\alpha$ -излучением, а СЭМ-изображения – на сканирующем электронном микроскопе Tescan Vega 3 SBH.

3. Результаты и обсуждение

Анализ совокупности полученных экспериментальных результатов отожженных образцов по различным сечениям концентрационного треугольника $\text{GeTe}-\text{Sb}_2\text{Te}_3-\text{Te}$ с использованием литературных данных по боковым системам $\text{GeTe}-\text{Te}$ [49, 50], $\text{Sb}_2\text{Te}_3-\text{Te}$ [50] и $\text{GeTe}-\text{Sb}_2\text{Te}_3$ [46] позволил получить взаимосогласованную картину фазовых равновесий в исследуемой системе (рис. 2–8, табл.).

В тексте, на рисунках и в таблице нами принятые следующие обозначения фаз: α - и α' -твердые растворы на основе высокотемп-

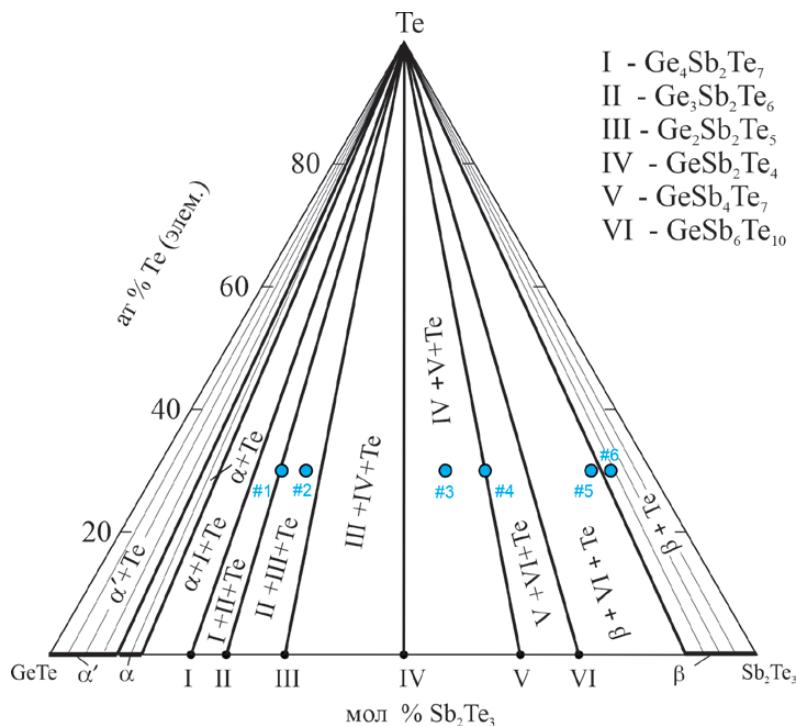


Рис. 2. Диаграмма твердофазных равновесий системы $\text{GeTe}-\text{Sb}_2\text{Te}_3-\text{Te}$ при 300 К

ратурной (HT) и низкотемпературной (RT) модификаций GeTe , β – твердые растворы на основе Sb_2Te_3 , I–VI – тройные соединения $\text{Ge}_4\text{Sb}_2\text{Te}_7$, $\text{Ge}_3\text{Sb}_2\text{Te}_6$, $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$, GeSb_2Te_4 , GeSb_4Te_7 и $\text{GeSb}_6\text{Te}_{10}$ соответственно (рис. 2).

3.1. Диаграмма твердофазных равновесий

На рис. 2 представлено изотермическое сечение фазовой диаграммы при 300 К. Как видно, оно характеризуется наличием стабильных коннод между элементарным теллуром и всеми кристаллическими фазами боковой системы $\text{GeTe}-\text{Sb}_2\text{Te}_3$. Двухфазные области $\alpha' + \text{Te}$ и $\beta + \text{Te}$ занимают значительную часть площади концентрационного треугольника. Другие возможные двухфазные области практически вырождены в конноды между тройными соединениями и элементарным теллуром, что связано с незначительностью их областей гомогенности.

Все фазовые области на рис. 2 подтверждены методами РФА и СЭМ. Как видно из рис. 3, порошковые дифрактограммы образцов сплавов, находящихся по составу на коннодных линиях, состоят из линий отражения соответствующих тройных соединений и элементарного теллура, а дифракционные картины сплавов из трехфазных областей $\text{Ge}_3\text{Sb}_2\text{Te}_6-\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5-\text{Te}$ и $\text{GeSb}_2\text{Te}_4-\text{GeSb}_4\text{Te}_7-\text{Te}$ содержат дифракционные рефлексы соответствующих трех фаз.

Картины СЭМ также находились в соответствии с диаграммой твердофазных равновесий. В качестве примера на рис. 4 приведены СЭМ картины двух сплавов (образцы 5 и 6 на рис. 2), которые четко показывают границу раздела фазовых областей $\beta + \text{Te}$ и $\text{GeSb}_6\text{Te}_{10} + \beta + \text{Te}$.

3.2. Поверхность ликвидуса

На рис. 5 представлена проекция поверхности ликвидуса системы $\text{GeTe}-\text{Sb}_2\text{Te}_3-\text{Te}$. Как видно, она состоит из полей первичной кристаллизации семи фаз: α - и β -твердых растворов, тройных соединений $\text{Ge}_4\text{Sb}_2\text{Te}_7$, $\text{Ge}_3\text{Sb}_2\text{Te}_6$, $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$, GeSb_4Te_7 , $\text{GeSb}_6\text{Te}_{10}$, а также элементарного теллура. Все поверхности ликвидуса теллуридных фаз имеют вид полос от боковой системы $\text{GeTe}-\text{Sb}_2\text{Te}_3$ в сторону теллурового угла концентрационного треугольника.

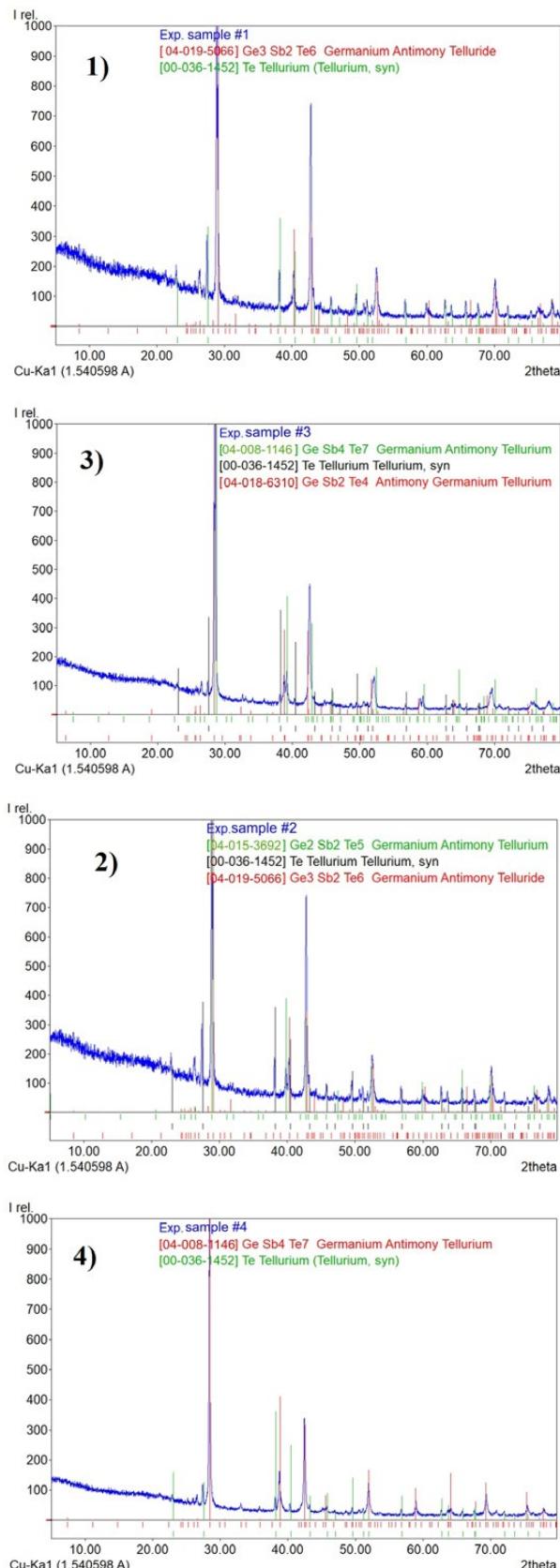
Поля первичной кристаллизации фаз разграничены рядом кривых моновариантных равновесий, которые исходят от различных точек нонвариантных равновесий боковых систем. Указанные кривые, пересекаясь вблизи теллурового угла концентрационного треугольника, образуют ряд точек с нонвариантными переходными (U_1-U_4) и эвтектическими (E) равновесиями. Типы и температуры всех нон- и моновариантных равновесий приведены в таблице.

Согласно рис. 5, кривые, исходящие из перитектических (P_1-P_4) и эвтектической (e_1) точек

Таблица. Нон- и моновариантные равновесия в системе $\text{GeTe}-\text{Sb}_2\text{Te}_3-\text{Te}$

Точки и кривые на Рис.5	Равновесие	$T, \text{ K}$
p_1	$\text{L} + \alpha \leftrightarrow \text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$	910
p_2	$\text{L} + \text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5 \leftrightarrow \text{GeSb}_2\text{Te}_4$	900
p_3	$\text{L} + \text{GeSb}_2\text{Te}_4 \leftrightarrow \text{GeSb}_4\text{Te}_7$	892
p_4	$\text{L} + \text{GeSb}_4\text{Te}_7 \leftrightarrow \text{GeSb}_6\text{Te}_{10}$	883
e_1	$\text{L} \leftrightarrow \text{GeSb}_6\text{Te}_{10} + \beta$	873
e_2	$\text{L} \leftrightarrow \alpha' + \text{Te}$	653
e_3	$\text{L} \leftrightarrow \beta + \text{Te}$	695
U_1	$\text{L} + \beta \leftrightarrow \text{GeSb}_6\text{Te}_{10} + \text{Te}$	688
U_2	$\text{L} + \text{GeSb}_6\text{Te}_{10} \leftrightarrow \text{GeSb}_4\text{Te}_7 + \text{Te}$	677
U_3	$\text{L} + \text{GeSb}_4\text{Te}_7 \leftrightarrow \text{GeSb}_2\text{Te}_4 + \text{Te}$	665
U_4	$\text{L} + \text{GeSb}_2\text{Te}_4 \leftrightarrow \text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5 + \text{Te}$	651
E	$\text{L} \leftrightarrow \alpha' + \text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5 + \text{Te}$	640
p_1K_1	$\text{L} + \alpha \leftrightarrow \text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$	910–825
p_2K_2	$\text{L} + \text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5 \leftrightarrow \text{GeSb}_2\text{Te}_4$	900–830
p_3K_3	$\text{L} + \text{GeSb}_2\text{Te}_4 \leftrightarrow \text{GeSb}_4\text{Te}_7$	892–840
p_4K_4	$\text{L} + \text{GeSb}_4\text{Te}_7 \leftrightarrow \text{GeSb}_6\text{Te}_{10}$	883–850
e_1K_5	$\text{L} \leftrightarrow \text{GeSb}_6\text{Te}_{10} + \beta$	873–855
K_5U_1	$\text{L} + \beta \leftrightarrow \text{GeSb}_6\text{Te}_{10}$	855–688
K_4U_2	$\text{L} + \text{GeSb}_6\text{Te}_{10} \leftrightarrow \text{GeSb}_4\text{Te}_7$	850–677
K_3U_3	$\text{L} + \text{GeSb}_4\text{Te}_7 \leftrightarrow \text{GeSb}_2\text{Te}_4$	840–665
K_2U_4	$\text{L} + \text{GeSb}_2\text{Te}_4 \leftrightarrow \text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$	830–651
K_1E	$\text{L} \leftrightarrow \alpha_1(\alpha_2) + \text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$	835–640
e_3U_1	$\text{L} \leftrightarrow \beta + \text{Te}$	695–688
U_1U_2	$\text{L} \leftrightarrow \text{GeSb}_6\text{Te}_{10} + \text{Te}$	688–677
U_2U_3	$\text{L} \leftrightarrow \text{GeSb}_4\text{Te}_7 + \text{Te}$	677–665
U_3U_4	$\text{L} \leftrightarrow \text{GeSb}_2\text{Te}_4 + \text{Te}$	665–651
U_4E	$\text{L} \leftrightarrow \text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5 + \text{Te}$	651–640
e_2E	$\text{L} \leftrightarrow \alpha_2 + \text{Te}$	653–640

граничной системы $\text{GeTe}-\text{Sb}_2\text{Te}_3$, претерпевают трансформации в определенных переходных точках K_1-K_5 . Эти трансформации могут быть объяснены на основе фазовых диаграмм граничных составляющих исследуемой системы. Так, в боковой системе $\text{GeTe}-\text{Sb}_2\text{Te}_3$ температуры перитектических (P_1-P_4) и эвтектического (e_1) равновесий понижаются в направлении от теллурида германия к Sb_2Te_3 , т. е. слева направо на рис. 5. В то же время в боковой системе $\text{GeTe}-\text{Te}$ температура эвтектики e_2 (653 K) значительно ниже, чем эвтектика e_3 (695 K) в другой боковой системе $\text{Sb}_2\text{Te}_3-\text{Te}$, т. е. в этой части фазовой диаграммы температуры нонвариантных равновесий понижаются в противоположном направлении. Полученные нами экспериментальные данные ДТА показали, что температуры нонвариантных переходных равновесий (U_1-U_4) также уменьшаются в направлении от эвтектики e_3 до точки тройной

**Рис. 3.** Порошковые дифрактограммы сплавов 1–4, указанных на рис. 2

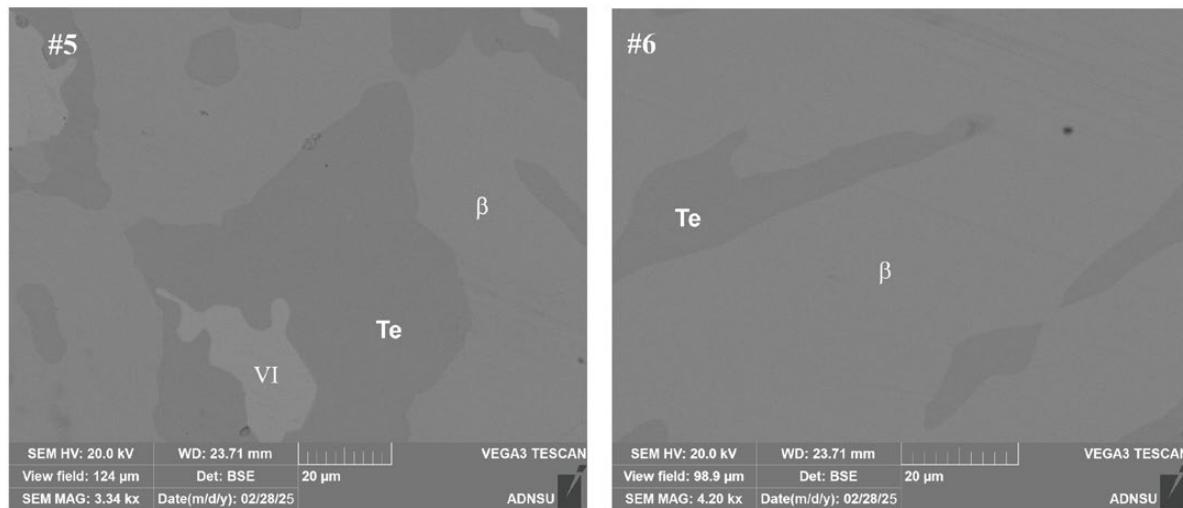
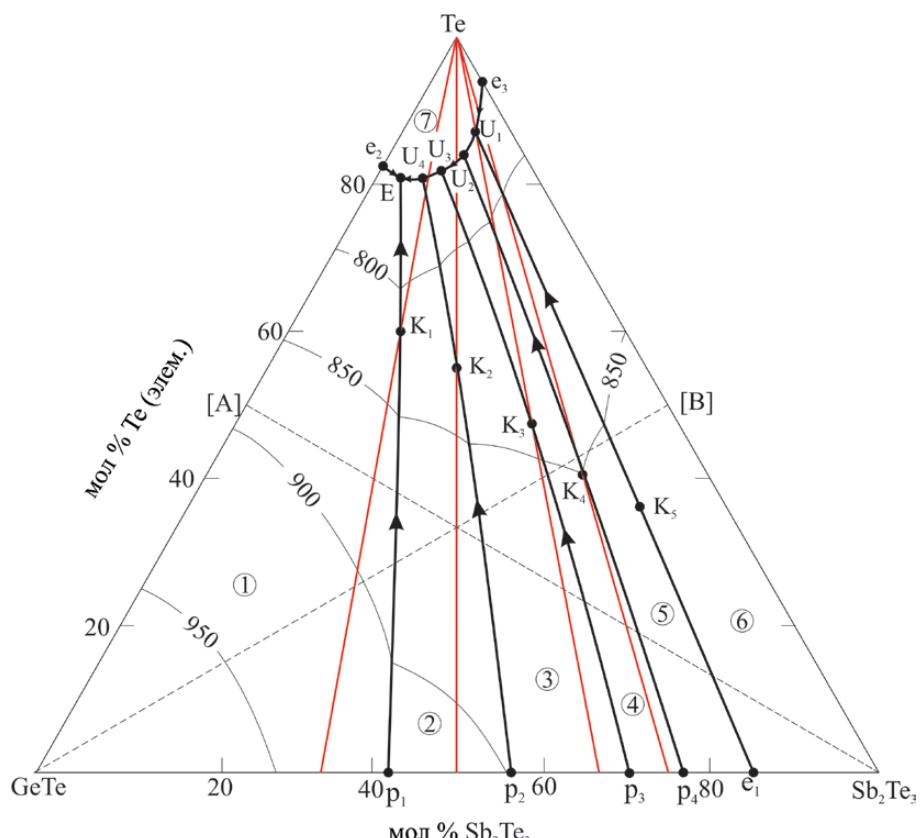


Рис. 4. СЭМ картины сплавов 5 и 6, указанных на рис. 2

Рис. 5. Проекция поверхности ликвидуса системы $\text{GeTe}-\text{Sb}_2\text{Te}_3-\text{Te}$. Поля первичной кристаллизации: 1 – α ; 2 – $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$; 3 – GeSb_2Te_4 ; 4 – GeSb_4Te_7 ; 5 – $\text{GeSb}_6\text{Te}_{10}$; 6 – β ; 7 – Te

эвтектики Е (640 К) (рис. 5, табл.). Подобные противоположные направления изменений температур нонвариантных равновесий в боковой системе $\text{GeTe}-\text{Sb}_2\text{Te}_3$ и в областях составов, богатых теллуром, приводят к трансформации вышеуказанных моновариантных равновесий [51, 52]. В случае кривых перитектических равновесий подобные трансформации происходят в точках пе-

ресечения (K_1-K_4) указанных кривых с соответствующими стабильными сечениями типа «тройное соединение – элементарный теллур» (рис. 5). Поэтому в таблице указанные кривые представлены как две серии, переходящие друг в друга в переходных точках K_1-K_5 (рис. 5).

На примере кривой P_1E рассмотрим одну из вышеуказанных трансформаций. Эта кривая до

пересечения со стабильным разрезом $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5-\text{Te}$ (P_1K_1) отражает перитектическое равновесие $\text{L} + \alpha \leftrightarrow \text{III}$. В точке пересечения (K_1) указанное равновесие трансформируется в эвтектическое $\text{L} \leftrightarrow \alpha + \text{III}$ (кривая K_1E). Аналогичные трансформации имеют место на кривых P_2U_4 , P_3U_3 , P_4U_2 и e_1U_1 .

3.3. Политермические разрезы фазовой диаграммы

Ниже представлены некоторые политермические сечения Т-х-у фазовой диаграммы системы $\text{GeTe}-\text{Sb}_2\text{Te}_3-\text{Te}$ (рис. 6–8), более детально

отражающие процессы кристаллизации и позволившие уточнить расположение кривых моновариантных равновесий и координат нонвариантных точек.

Четыре ($\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5-\text{Te}$, $\text{GeSb}_2\text{Te}_4-\text{Te}$, $\text{GeSb}_4\text{Te}_7-\text{Te}$ и $\text{GeSb}_6\text{Te}_{10}-\text{Te}$) из рассмотренных шести политермических разрезов стабильны в субсолидусе. Два других разреза $\text{GeTe}-[\text{B}]$ и $[\text{A}]-\text{Sb}_2\text{Te}_3$ ($[\text{A}]$ и $[\text{B}]$ – сплавы с эквимолярными соотношениями компонентов граничных систем $\text{GeTe}-\text{Te}$ и $\text{Sb}_2\text{Te}_3-\text{Te}$ соответственно) пересекают практически все поля первичной кристаллизации фаз и отражают большинство гетерогенных равновесий.

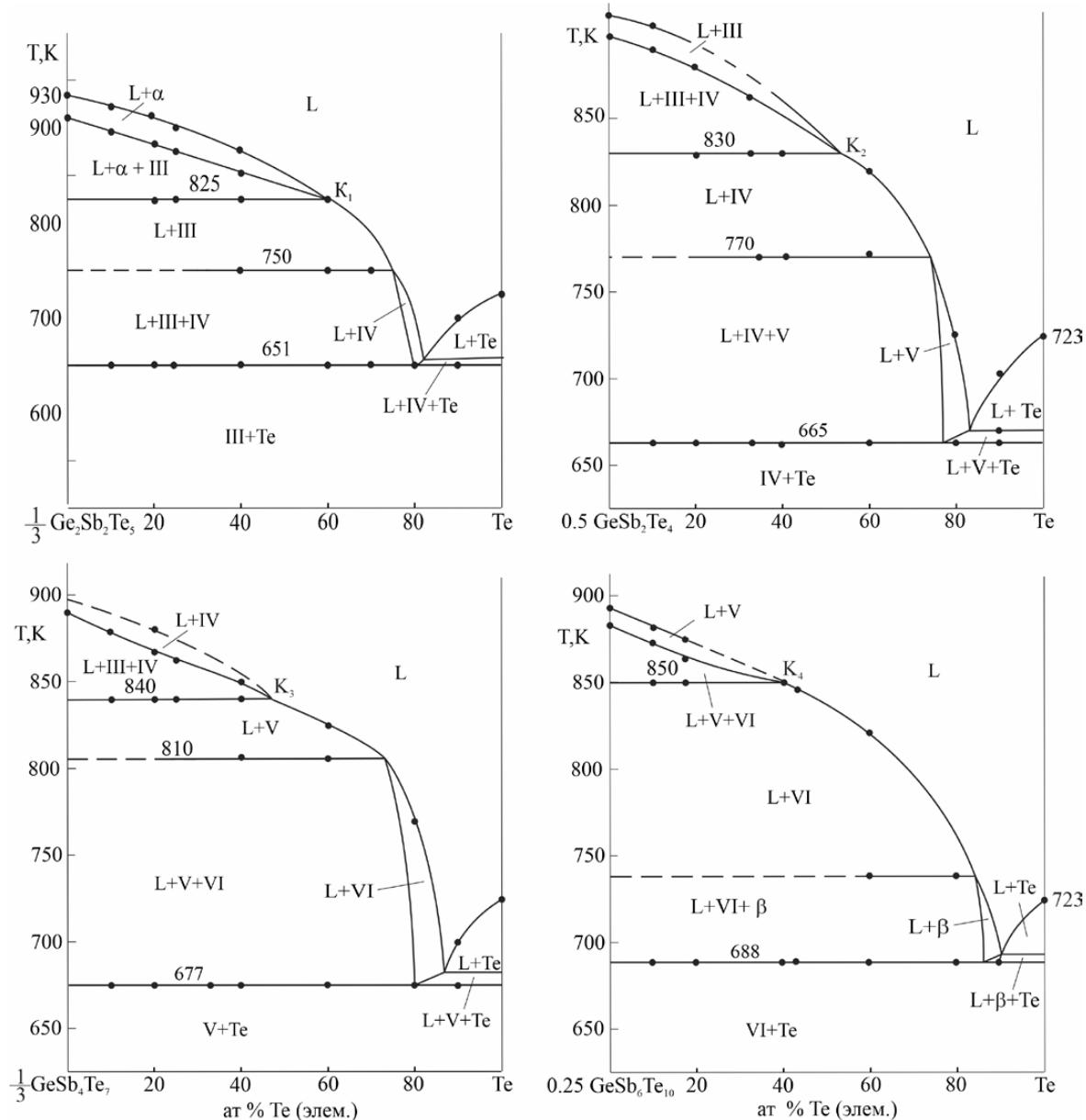


Рис. 6. Политермические разрезы $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5-\text{Te}$, $\text{GeSb}_2\text{Te}_4-\text{Te}$, $\text{GeSb}_4\text{Te}_7-\text{Te}$ и $\text{GeSb}_6\text{Te}_{10}-\text{Te}$ фазовой диаграммы системы $\text{GeTe}-\text{Sb}_2\text{Te}_3-\text{Te}$

Разрез $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5-\text{Te}$ (рис. 6) проходит через поля первичной кристаллизации α -фазы, соединений $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$, GeSb_2Te_4 и элементарного теллура. Ниже ликвидуса α -фазы кристаллизация протекает по перитектической реакции $\text{L} + \alpha \leftrightarrow \text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ (рис. 5, кривая P_1K_1), в результате которой образуется трехфазное поле $\text{L} + \alpha + \text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$. В этой реакции α -фаза полностью расходуется, и при 825 К система переходит в двухфазное состояние $\text{L} + \text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$. Начиная с 750 К кристаллизация продолжается по перитектической реакции $\text{L} + \text{GeSb}_2\text{Te}_4 \leftrightarrow \text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ (рис. 5, кривая K_2U_4), в результате которой формируется трехфазная область $\text{L} + \text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5 + \text{GeSb}_2\text{Te}_4$.

Вблизи теллурого угла из расплава первично кристаллизуется теллур, затем начинается моновариантный эвтектический процесс $\text{L} \leftrightarrow \text{GeSb}_2\text{Te}_4 + \text{Te}$ (рис. 5, кривая U_3U_4). Полная кристаллизация сплавов данного разреза происходит при 651 К по нонвариантной переходной реакции U_4 и образуется двухфазная смесь $\text{GeSb}_2\text{Te}_4 + \text{Te}$.

За процессами кристаллизации по трем другим разрезам, соединяющим составы тройных соединений с элементарным теллуром (рис. 6),

можно проследить, сопоставив их с рис. 2 и 5. Как видно из Т-х диаграмм, несмотря на стабильность этих разрезов ниже солидуса, процессы кристаллизации в них сложны и многоступенчаты.

Разрез $\text{GeTe}-[\text{B}]$ (рис. 7) проходит через поля первичной кристаллизации всех фаз, кроме элементарного теллура (рис. 5). В субсолидусе он пересекает все фазовые области системы (рис. 2). На данной диаграмме кривые ликвидуса различных фаз отмечены с учетом рис. 5. Пары со-пряженных кривых, исходящих из точек пересечения линий ликвидуса, отражают начало и конец моновариантных равновесий по кривым $\text{P}_1\text{K}_1\text{E}$ (b), $\text{P}_2\text{K}_2\text{U}_4$ (c), $\text{P}_3\text{K}_3\text{U}_3$ (d), $\text{P}_4\text{K}_4\text{U}_2$ (e), $\text{P}_1\text{K}_5\text{U}_1$ (f). Поля между указанными парами кривых отвечают двухфазным состояниям $\text{L} + \text{III}$ (IV, V, VI) и $\text{L} + \beta$. Эти пары кривых в интервале температур 640–688 К достигают кривые моновариантных равновесий, исходящие из эвтектических точек e_2 и e_3 боковых систем, и образуют серию точек переходных ($\text{U}_1, \text{U}_2, \text{U}_3, \text{U}_4$) и эвтектического (E) равновесий (рис. 5). Горизонтали при 688, 677, 665, 651 и 640 К на рис. 7 отражают эти нонвариантные равновесия.

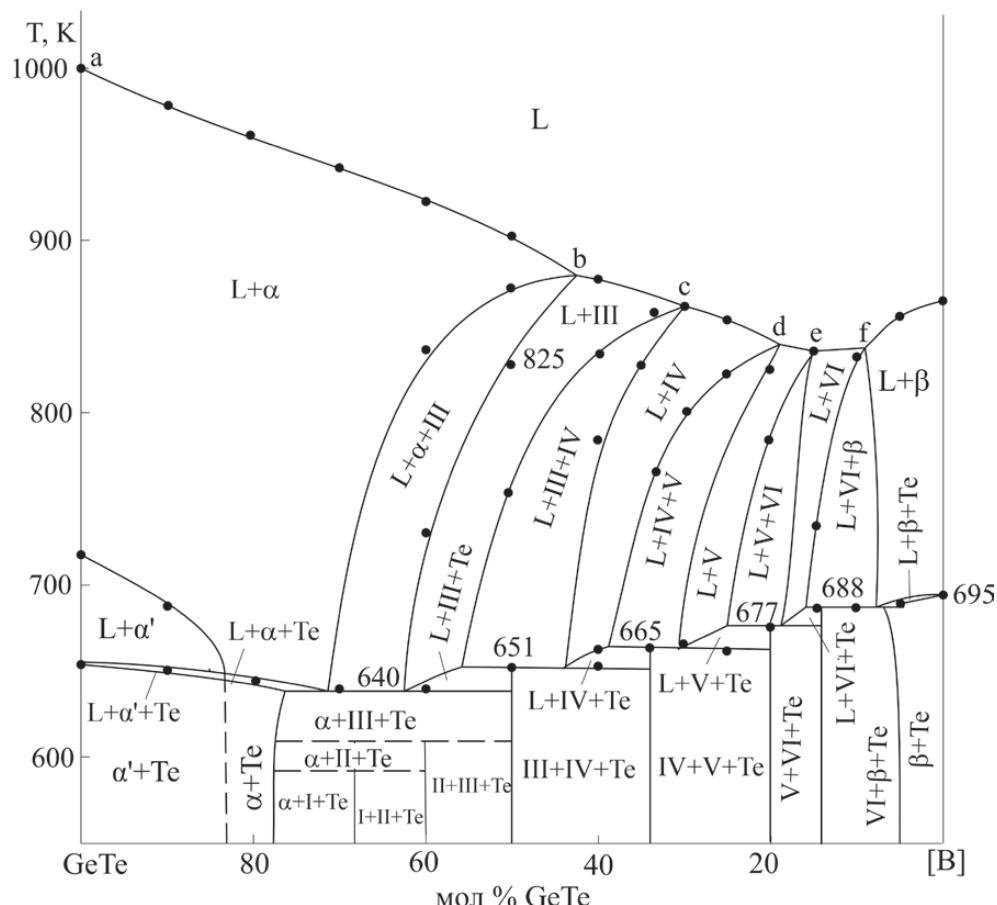


Рис. 7. Политермический разрез $\text{GeTe}-[\text{B}]$ фазовой диаграммы системы $\text{GeTe}-\text{Sb}_2\text{Te}_3-\text{Te}$

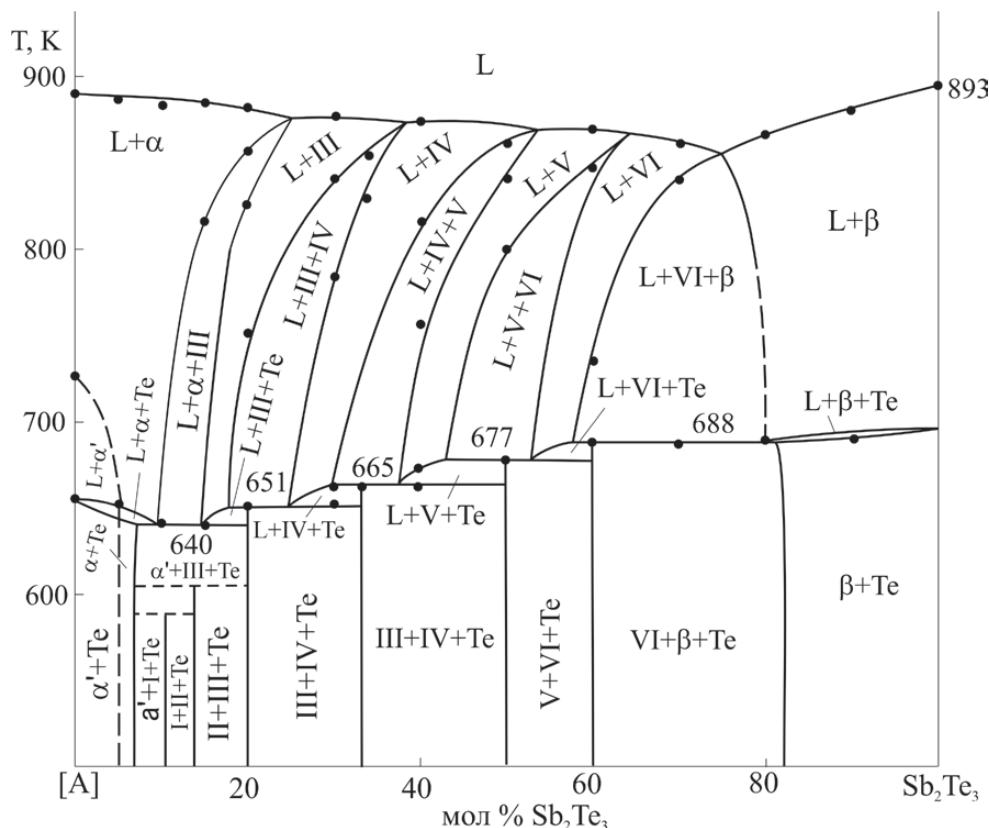


Рис. 8. Политермический разрез [A]- Sb_2Te_3 фазовой диаграммы системы $\text{GeTe}-\text{Sb}_2\text{Te}_3-\text{Te}$

Разрез [A]- Sb_2Te_3 (рис. 8). Фазовые равновесия по этому разрезу качественно аналогичны, таковы на рис. 7, и отличаются от них только по температурно-концентрационным интервалам.

4. Заключение

На основании экспериментальных данных, полученных изучением тщательно гомогенизированных равновесных сплавов методами ДТА, РФА и СЭМ, получена новая уточненная картина фазовых равновесий в системе $\text{GeTe}-\text{Sb}_2\text{Te}_3-\text{Te}$, значительно отличающаяся от ранее известной. Построены диаграмма твердофазных равновесий при 300 К и проекция поверхности ликвидуса, а также ряд политермических сечений фазовой диаграммы. Определены поля первичной кристаллизации семи фаз, в том числе, тройных соединений $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$, GeSb_2Te_4 , GeSb_4Te_7 и $\text{GeSb}_6\text{Te}_{10}$, установлены нон- и моновариантные равновесия. Показано, что моновариантные равновесия на кривых моновариантных равновесий претерпевают трансформации в определенных точках перехода. Взаимодействие указанных кривых с эвтектическими кривыми, исходящими от боковых систем $\text{GeTe}-\text{Te}$ и $\text{Sb}_2\text{Te}_3-\text{Te}$, приводит к каскаду нонвариантных

переходных реакций, характеризующих совместную кристаллизацию двухфазных смесей III(IV, V, VI) + Te.

Полученные в работе результаты могут быть использованы при получении поли- и монокристаллов вышеуказанных тройных соединений, являющихся перспективными в качестве топологических изоляторов, термоэлектриков и материалов с фазовой памятью.

Заявленный вклад авторов

Все авторы сделали эквивалентный вклад в подготовку публикации.

Конфликт интересов

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

Список литературы

- Шевельков А. В. Химические аспекты создания термоэлектрических материалов. *Успехи химии*. 2008;77: 3–21. Режим доступа: <https://elibrary.ru/item.asp?id=9933182>
- Sootsman J. R., Chung D. Y., Kanatzidis M. G. New and old concepts in thermoelectric materials. *Angewandte Chemie*

International Edition. 2009;48: 8616–8639. <https://doi.org/10.1002/anie.200900598>

3. Ma W., Record M., Tian J., Boulet P. Strain effects on the electronic and thermoelectric properties of $n(\text{PbTe})-m(\text{Sb}_2\text{Te}_3)$ system compounds. *Materials.* 2021;14(15): 4086–4095. <https://doi.org/10.3390/ma14154086>

4. Xu B., Feng T., Li Z., Zhou L., Pantelides S. T., Wu Y. Creating zipper-like van Der Waals gap discontinuity in low-temperature-processed nanostructured $\text{PbSb}_{2n}\text{Te}_{1+3n}$, enhanced phonon scattering and improved thermoelectric performance. *Angewandte Chemie International Edition.* 2018;57: 10938–10943. <https://doi.org/10.1002/anie.201805890>

5. Xiao Y., Xianli S., Yonggao Y., Xinfeng T. Structures and thermoelectric properties of $(\text{GeTe})_n\text{Bi}_2\text{Te}_3$. *Journal of Inorganic Materials.* 2021;36(1): 75–80. <https://doi.org/10.15541/jim20200252>

6. Kihoi S. K., Shenoy U. S., Kahi J. N., Kim H., Bhat D. K., Lee H. S. Tailoring the thermoelectric performance of the layered topological insulator SnSb_2Te_4 through Sb positional doping at the Sn and Sb cation sites. *ACS Applied Electronic Materials.* 2023;5(8): 4504–4513. <https://doi.org/10.1021/acsaelm.3c00685>

7. Kane C. L., Moore J. E. Topological insulators. *Physics World.* 2011;24(2): 32–36. <https://doi.org/10.1088/2058-7058/24/02/36>

8. Moore J. E., The birth of topological insulator. *Nature.* 2010;464: 194–198. <https://doi.org/10.1038/nature08916>

9. Heremans J. P., Cava R. J., Samarth N. Tetradymites as thermoelectrics and topological insulators. *Nature Reviews Materials.* 2017;2: 17049. <https://doi.org/10.1038/natrevmat.2017.49>

10. Politano A., Caputo M., Nappini S., ... Chulkov E. Exploring the surface chemical reactivity of single crystals of binary and ternary bismuth chalcogenides. *Journal of Physical Chemistry C.* 2014;118: 21517–21522. <https://doi.org/10.1021/jp506444f>

11. Shvets I. A., Klimovskikh I. I., Aliev Z. S., ... Chulkov E. V. Impact of stoichiometry and disorder on the electronic structure of the $\text{PbSb}_2\text{Te}_{4-x}\text{Se}_x$ topological insulator. *Physical Review B.* 2017;96: 235124–235127. <https://doi.org/10.1103/physrevb.96.235124>

12. Pacile D., Eremeev S. V., Caputo M., ... Papagno M. Deep insight into the electronic structure of ternary topological insulators: a comparative study of PbBi_4Te_7 and $\text{PbBi}_6\text{Te}_{10}$. *Physica Status Solidi. Rapid Research Letters.* 2018; 1800341–1800348. <https://doi.org/10.1002/pssr.201800341>

13. Shvets I. A., Klimovskikh I. I., Aliev Z. S., ... Chulkov E. V. Surface electronic structure of the wide band gap topological insulator $\text{PbBi}_4\text{Te}_4\text{Se}_3$. *Physical Review B.* 2019;100(19): 195127. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.100.195127>

14. Jahangirli Z. A., Alizade E. H., Aliev Z. S., ... Chulkov E. V. Electronic structure and dielectric function of Mn-Bi-Te layered compounds. *Journal of Vacuum Science & Technology B, Nanotechnology and Microelectronics: Materials, Processing, Measurement, and Phenomena.* 2019;37: 062910. <https://doi.org/10.1116/1.5122702>

15. Wu Z., Liang G., Pang W. ... Guo Z. Coupling topological insulator SnSb_2Te_4 nanodots with highly doped graphene for high-rate energy storage. *Advanced Material.* 2019;32(2): 1905632. <https://doi.org/10.1002/adma.201905632>

16. Klimovskikh I., Otrakov M. M., Estyunin D. Tunable 3D/2D magnetism in the $(\text{MnBi}_2\text{Te}_4)(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_m$ topological insulators family. *npj Quantum Mater.* 2020;5: 54. <https://doi.org/10.1038/s41535-020-00255-9>

17. Hattori Y., Tokumoto Y., Kimoto K. Evidences of inner Se ordering in topological insulator $\text{PbBi}_2\text{Te}_4-\text{PbBi}_2\text{Se}_4-\text{PbSb}_2\text{Se}_4$ solid solutions. *Science Reports.* 2020;10: 7957. <https://doi.org/10.1038/s41598-020-64742-6>

18. Tominaga J. Topological memory using phase-change materials. *MRS Bulletin.* 2018;43(5): 347–351. <https://doi.org/10.1557/mrs.2018.94>

19. Jones R. O. Phase change memory materials: rationalizing the dominance of Ge/Sb/Te alloys. *Physical Review B.* 2020;101(2): 024103. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.101.024103>

20. Cao T., Wang R., Simpson R. E., Li G. Photonic Ge-Sb-Te phase change metamaterials and their applications. *Progress in Quantum Electronics.* 2020;74: 100299. <https://doi.org/10.1016/j.pquantelec.2020.100299>

21. Wang D., Zhao L., Yu S., ... Zhang W. Non-volatile tunable optics by design: from chalcogenide phase-change materials to device structures. *Materials Today.* 2023;68: 334–355. <https://doi.org/10.1016/j.mattod.2023.08.001>

22. Sun C. W., Youm M. S., Kim Y. T. Crystallization behavior of non-stoichiometric Ge–Bi–Te ternary phase change materials for PRAM application. *Journal of Physics: Condensed Matter.* 2007;19: 446004. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/19/44/446004>

23. Cui Y., Zhang Y., Cheng Z. Nonvolatile displays based on phase change materials. *Advanced Optical Materials.* 2023;11(21): 2300481. <https://doi.org/10.1002/adom.202300481>

24. Gavdush A. A., Komandin G. A., Bukin V. V., ... Shi Q. Terahertz-infrared spectroscopy of $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ films on sapphire: evolution of broadband electrodynamic response upon phase transitions. *Journal of Applied Physics.* 2023;134: 085103. <https://doi.org/10.1063/5.0160772>

25. West D. R. F. *Ternary phase diagrams in materials science.* 3rd edn. London: CRC Press; 2020. 240 p. <https://doi.org/10.1201/9781003077213>

26. Babanly M. B., Chulkov E. V., Aliev Z. S., Shevel'kov A. V., Amiraslanov I. R. Phase diagrams in materials science of topological insulators based on metal chalcogenides. *Russian Journal of Inorganic Chemistry.* 2017;62(13): 1703–1729. <https://doi.org/10.1134/S0036023617130034>

27. Babanly M. B., Yusibov Y. A., Imamaliyeva S. Z., Babanly D. M., Alverdiyev I. J. Phase diagrams in the development of the argyrodite family compounds and solid solutions based on them. *Phase Equilibria and Diffusion.* 2024;45: 228–255. <https://doi.org/10.1007/s11669-024-01088-w>

28. Бабанлы М. Б., Машадиева Л. Ф., Имамалиева С. З., Бабанлы Д. М., Тагиев Д. Б., Юсубов Ю. А. Сложные халькогениды на основе меди: обзор по фазовым равновесиям и термодинамическим свойствам. *Конденсированные среды и межфазные границы.* 2024;26(4): 579–619. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2024.26.12367>

29. Cantor B. Exploring multicomponent phase space to discover new materials. *Journal Phase Equilibria and Diffusion*. 2024;45: 188–218. <https://doi.org/10.1007/s11669-024-01131-w>

30. Seidzade A. E., Orujlu E. N., Doert T., Babanly M. B. An updated phase diagram of the $\text{SnTe}-\text{Sb}_2\text{Te}_3$ system and the crystal structure of the new compound SnSb_4Te_7 . *Journal Phase Equilibria and Diffusion*. 2021;42: 373–378. <https://doi.org/10.1007/s11669-021-00888-8>

31. Gojayeva I. M., Babanly V. I., Aghazade A. I., Orujlu E. N. Experimental reinvestigation of the $\text{PbTe}-\text{Sb}_2\text{Te}_3$ pseudo-binary system. *Azerbaijan Chemical Journal*. 2022;2: 47–53. <https://doi.org/10.32737/0005-2531-2022-2-47-53>

32. Orujlu E. N., Seidzade A. E., Babanly D. M., Amiraslanov I. R., Babanly M. B. New insights into phase equilibria of the $\text{SnTe}-\text{Sb}_2\text{Te}_3$ pseudo-binary system: synthesis and crystal structure of new tetradymite-type compound $\text{Sn}_3\text{Sb}_2\text{Te}_6$. *Journal of Solid State Chemistry*. 2024;330: 124494. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2023.124494>

33. Alakbarova T. M., Meyer H.-J., Orujlu E. N., Amiraslanov I. R., Babanly M. B. Phase equilibria of the $\text{GeTe}-\text{Sb}_2\text{Te}_3$ quasi-binary system in the range 0–50 mol % Sb_2Te_3 . *Phase Transitions*. 2021;94(5): 366–375. <https://doi.org/10.1080/01411594.2021.1937625>

34. Алекперова Т. М., Мейер Х.-Ю., Оруджлу Э. Н., Бабанлы М. Б. Уточнение фазовой диаграммы системы $\text{GeTe}-\text{Bi}_2\text{Te}_3$. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2022;24(1): 11–18. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2022.24/9050>

35. Alakbarova T. M., Orujlu E. N., Babanly D. M. Solid-phase equilibria in the $\text{GeSb}_2\text{Te}_4-\text{Sb}_2\text{Te}_3-\text{Te}$ system and thermodynamic properties of compounds of the $\text{GeTe}-\text{mSb}_2\text{Te}_3$ homologous series. *Physics and Chemistry of Solid State*. 2022;23(1): 25–33. <https://doi.org/10.15330/pcss.23.1.25-33>

36. Orujlu E. N., Babanly D. M., Alakbarova T. M., Orujov N. I., Babanly M. B. Study of the solid-phase equilibria in the $\text{GeTe}-\text{Sb}_2\text{Te}_3-\text{Te}$ system and thermodynamic properties of GeTe -rich germanium bismuth tellurides. *The Journal of Chemical Thermodynamics*. 2024;196: 107323. <https://doi.org/10.1016/j.jct.2024.107323>

37. Orujlu E. N., Alakbarova T. M., Babanly M. B. Система $\text{GeTe}-\text{Bi}_2\text{Te}_3-\text{Te}$. *Журнал неорганической химии*. 2024;68(8): 1144–1154. <https://doi.org/10.31857/S0044457X24080079>

38. Абрикосов Н. Х., Данилова-Добрякова Г. Т. Исследование фазовой диаграммы $\text{GeTe}-\text{Sb}_2\text{Te}_3$. *Известия Академии наук СССР, Неорганические материалы*. 1965;2: 204–207.

39. Legendre B., Hancheng C., Bordas S., Clavaguera-Mora M. T. Phase diagram of the ternary system $\text{Ge}-\text{Sb}-\text{Te}$. I. The subternary $\text{GeTe}-\text{Sb}_2\text{Te}_3-\text{Te}$. *Thermochimica Acta*. 1984;78: 141–157. [https://doi.org/10.1016/0040-6031\(84\)87142-7](https://doi.org/10.1016/0040-6031(84)87142-7)

40. Абрикосов Н. Х., Данилова-Добрякова Г. Т. Система $\text{Ge}-\text{Sb}-\text{Te}$. *Известия Академии наук СССР. Неорганические материалы*. 1970;6(3): 475–481.

41. Bordas S., Clavaguera-Mora M. T. Legendre B., Hancheng C. Phase diagram of the ternary system $\text{Ge}-\text{Sb}-\text{Te}$. II. The subternary $\text{Ge}-\text{GeTe}-\text{Sb}_2\text{Te}_3-\text{Sb}$. *Thermochimica Acta*. 1986;107: 239–265. [https://doi.org/10.1016/0040-6031\(86\)85051-1](https://doi.org/10.1016/0040-6031(86)85051-1)

42. Skoropanov A. S., Valevsky B. L., Skums V. F., Samal G. I., Vecher A. A. Physico-chemical study of $\text{Ge}(\text{Pb})\text{Te}-\text{Sb}_2(\text{Sb}_2)\text{Te}_3$ system ternary compounds. *Thermochimica Acta*. 1985;90: 331–334. [https://doi.org/10.1016/0040-6031\(85\)87110-0](https://doi.org/10.1016/0040-6031(85)87110-0)

43. Шелимова Л. Е., Томашик В. Н., Грыцив В. И. *Диаграммы состояния в полупроводниковом материаловедении: системы на основе Si, Ge, Sn, Pb*. М.: Наука; 1991. 368 с.

44. Shelimova L. E., Karpinsku O. G., Zemskov V. S., Konstantinov P. P. Structural and electrical properties of layered tetradymite-like compounds in the $\text{GeTe}-\text{Bi}_2\text{Te}_3$ and $\text{GeTe}-\text{Sb}_2\text{Te}_3$ systems. *Inorganic Materials*. 2000;36(3): 235–242. <https://doi.org/10.1007/BF02757928>

45. Shelimova L. E., Karpinskii O. G., Konstantinov P. P., Avilov, E. S., Kretova M. A., Zemskov V. S. Crystal structures and thermoelectric properties of layered Compounds in the $\text{ATe}-\text{Bi}_2\text{Te}_3$ ($\text{A} = \text{Ge}, \text{Sn}, \text{Pb}$) Systems. *Inorganic Materials*. 2004;40: 451–460. <https://doi.org/10.1023/B:INMA.0000027590.43038.a8>

46. Orujlu E. N., Izzatli S. B., Jafarov Y. I., Babanly M. B. Reinvestigation of the $\text{GeTe}-\text{Sb}_2\text{Te}_3$ pseudobinary phase diagram. *Azerbaijan Chemical Journal*. 2025;2: 95–103. <https://doi.org/10.32737/0005-2531-2025-2-95-103>

47. Hasanova G. S., Aghazade A. I., Imamaliyeva S. Z., Yusibov Y. A., Babanly M. B. Refinement of the phase diagram of the $\text{Bi}-\text{Te}$ system and the thermodynamic properties of lower bismuth tellurides. *JOM*. 2021;73(5): 1511–1521. <https://doi.org/10.1007/s11837-021-04621-1>

48. Hasanova G. S., Aghazade A. I., Babanly D. M., Imamaliyeva S. Z., Yusibov Y. A., Babanly M. B. Experimental study of the phase relations and thermodynamic properties of $\text{Bi}-\text{Se}$ system. *Journal of Thermal Analysis Calorimetry*. 2021;147: 6403–6414. <https://doi.org/10.1007/s10973-021-10975-0>

49. Bletskan D. I. Phase equilibrium in the systems $\text{A}^{\text{IV}}-\text{B}^{\text{VI}}$. *Journal of Ovonic Research*. 2005;1(5): 53–60. Режим доступа: <https://www.chalcogen.ro/Bletskan1.pdf>

50. *Binary alloy phase diagrams*. T. B. Massalski (ed.). second edition. ASM International. Ohio: Materials Park; 1990. 3589 p.

51. Lutsyk V. I., Vorob'eva V. P., Shodorova S. Ya. Determining the conditions for changes of the three-phase reaction type in a $\text{V}-\text{Zr}-\text{Cr}$ system. *Russian Journal Physical Chemistry A*. 2015;89: 2331. <https://doi.org/10.1134/S0036024415130245>

52. Lutsyk V. I., Vorob'eva V. P. 3D computer models of $T-x-y$ diagrams, forming the $\text{Fe}-\text{Ni}-\text{Co}-\text{FeS}-\text{NiS}-\text{CoS}$ subsystem. *Russian Journal Physical Chemistry A*. 2017;91(13): 2593–2599. <https://doi.org/10.1134/S0036024417130131>

Информация об авторах

Эльнур Р. Набиев, аспирант, Гянджинский государственный университет (Гянджа, Азербайджан).

<https://orcid.org/0009-0006-1907-3957>

azechemist@gmail.com

Эльнур Н. Оруджлу, к. х. н., заведующий научно-исследовательской лабораторией «Наноматериалы и нанотехнологии», Азербайджанский государственный университет нефти и промышленности (Баку, Азербайджан).

<https://orcid.org/0000-0001-8955-7910>

elnur.oruclu@yahoo.com

Алекпер А. Гасанов, д. т. н., профессор, Азербайджанский государственный университет нефти и промышленности (Баку, Азербайджан).

elekber.hasanov@asoiu.edu.az

Айтан И. Агазаде, аспирант, исследователь Института катализа и неорганической химии (Баку, Азербайджан).

<https://orcid.org/0000-0002-6072-1075>

aytenagazade94@gmail.com

Севда Г. Алиева, аспирант, Нахчivanский государственный университет (Нахчivanь, Азербайджан).

<https://orcid.org/0009-0007-7737-0578>

sevdaeliyeva@gdu.edu.az

Юсиф А. Юсубов, д. х. н., профессор, ректор Гянджинского государственного университета (Гянджа, Азербайджан).

<https://orcid.org/0000-0003-4081-6170>

yusifyusibov1951@gmail.com

Поступила в редакцию 29.05.2025; одобрена после рецензирования 16.06.2025; принята к публикации 15.07.2025; опубликована онлайн 25.12.2025.