

Оригинальные статьи

Научная статья

УДК 546.66'24

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2022.24/9050>

Уточнение фазовой диаграммы системы GeTe–Bi₂Te₃

Т. М. Алекперова^{1,2} ✉, Х-Ю. Мейер², Э. Н. Оруджлу³, М. Б. Бабанлы³

¹Азербайджанский государственный университет нефти и промышленности, пр. Азадлыг, 16/21, Баку AZ-1010, Азербайджан

²Отдел твердого тела и теоретической неорганической химии, Институт неорганической химии, Тюбингенский университет Эберхарда Карлса, D-72076 Тюбинген, Германия

³Институт катализа и неорганической химии им. М. Нагиева Национальной академии наук Азербайджана, пр. Г. Джавида, 113, Баку Az1143, Азербайджан

Аннотация

Методами дифференциального-термического анализа, рентгенофазового анализа и сканирующей электронной микроскопии исследованы сплавы системы GeTe–Bi₂Te₃, синтезированные по специально разработанной методике, позволяющей получить их в состоянии, максимально близком к равновесному. На основании полученных данных построена новая уточненная фазовая диаграмма системы, значительно отличающаяся от приведенной в литературе. На представленной фазовой диаграмме нашли отражение 6 тройных соединений Ge₄Bi₂Te₇, Ge₃Bi₂Te₆, Ge₂Bi₂Te₅, GeBi₂Te₄, GeBi₄Te₇ и GeBi₆Te₁₀.

Установлено, что первые два соединения образуются по твердофазным реакциям при температурах 750–800 К, а последующие четыре – по перитектическим реакциям при 863, 854, 848 и 843 К. На основе обоих исходных бинарных соединений обнаружены широкие поля гомогенности, которые при комнатной температуре достигают 10 мол. %. Эвтектика имеет состав 83 мол. % Bi₂Te₃ и кристаллизуется при 838 К. Установлено, что все выявленные тройные соединения кристаллизуются в тетрадимитоподобной слоистой структуре. Соединения Ge₄Bi₂Te₇, Ge₃Bi₂Te₆, Ge₂Bi₂Te₅ и GeBi₂Te₄ относятся к гомологическому ряду *n*GeTe–Bi₂Te₃. Их кристаллические решетки формируются внедрением бислоев GeTe внутрь пятислойников Bi₂Te₃. Соединения GeBi₄Te₇ и GeBi₆Te₁₀ являются представителями гомологического ряда GeTe–*m*Bi₂Te₃ и имеют смешанослойную структуру. На основании порошковых дифракционных данных методом Ритвельда уточнены параметры кристаллических решеток указанных соединений.

Ключевые слова: теллуриды германия-висмута, фазовая диаграмма, тетрадимитоподобные структуры, твердые растворы

Источник финансирования: 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 частичной финансовой поддержке Фонда Развития Науки при Президенте Азербайджанской Республики –Грант № EIF-GAT-5-2020-3(37)-12/02/4-M-02.

Работа выполнена также при поддержке программы DAAD (Deutscher Akademischer Austauschdienst) в рамках исследовательских грантов – «Bi-nationally Supervised Doctoral Degree».

Для цитирования: Алекперова Т. М., Мейер Х-Ю., Оруджлу Э. Н., Бабанлы М. Б. Уточнение фазовой диаграммы системы GeTe–Bi₂Te₃. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2022;24(1): 11–18. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2022.24/9050>

For citation: Alakbarova T. M., Meyer H.-J., Orujlu E. N., Babanly M. B. A refined phase diagram of the GeTe–Bi₂Te₃ system. *Kondensirovannyye sredy i mezhfaznyye granitsy = Condensed Matter and Interphases*. 2022;24(1): 11–18. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2022.24/9050>

✉ Алекперова Туркан Музагим, e-mail: turkanbdu@hotmail.com

© Алекперова Т. М., Мейер Х-Ю., Оруджлу Э. Н., Бабанлы М. Б., 2022



Контент доступен под лицензией Creative Commons Attribution 4.0 License.

1. Введение

В последние годы значительно возрос интерес к слоистым халькогенидам как к функциональным материалам различного назначения [1–3]. К таким ценным материалам относятся тройные соединения систем A^{IV}Te–B^V₂Te₃ (A^{IV}–Ge, Sn, Pb; B^V–Sb, Bi) со слоистой тетрадимитоподобной структурой. Эти соединения давно находятся в центре внимания исследователей как термоэлектрические материалы с низкой теплопроводностью [2–8]. После открытия нового квантового состояния вещества – топологического изолятора (ТИ) [9, 10] было установлено, что соединения типов A^{IV}B^V₂Te₄, A^{IV}B^V₄Te₇, A^{IV}B^V₆Te₁₀ и др. являются трехмерными ТИ и чрезвычайно перспективны для разнообразных применений, включая спинтронику, квантовые компьютеры, медицину, системы безопасности и т. д. [11–19]. Кроме того, необходимо отметить, что сплавы Ge–B^V–Te широко применяются в оптических накопителях и в последнее время считаются основным классом материалов с обратимым фазовым переходом между их аморфной и кристаллической фазами [20–23].

Поиск и разработка методов направленного синтеза сложных неорганических фаз, в частности халькогенидных, базируется на данных по фазовым равновесиям и термодинамическим свойствам соответствующих систем [15, 24]. Проведенный в [15] анализ литературных данных по фазовым равновесиям в системах A^{IV}Te–B^V₂Te₃ показал, что, несмотря на столь повышенный интерес к вышеуказанным тройным соединениям, фазовые диаграммы этих систем далеки от совершенства и нуждаются в тщательном повторном исследовании.

Системы GeTe–B^V₂Te₃ интересны тем, что в них помимо соединений гомологического ряда GeTe–mB^V₂Te₃, характерных для всех систем A^{IV}Te–B^V₂Te₃, образуются также соединения ряда nGeTe·B^V₂Te₃ [15, 25–29]. Информация о кристаллической структуре и различных физических свойствах многих из этих тройных соединений приведена в [15, 18, 25–31].

Согласно имеющимся литературным данным, квазибинарная система GeTe–Bi₂Te₃, изучена в ряде работ [25–27, 32]. Первая диаграмма состояния системы GeTe–Bi₂Te₃ была построена еще в 1965 г. [32]. Согласно этой работе, система характеризуется наличием соединений Ge₃Bi₂Te₆, GeBi₂Te₄, GeBi₄Te₇, образующихся по перитектическим реакциям, а также широких областей твердых растворов на основе на обоих

исходных бинарных соединений. В [25–27] было проведено повторные детальные рентгенографические исследования квазибинарной системы GeTe–Bi₂Te₃ и с учетом данных [32] была представлена ее компилятивная фазовая диаграмма, на которой помимо вышеуказанных тройных соединений отмечены составы некоторых других тройных соединений без указания характера и температур их образования.

Учитывая вышеизложенное, нами предпринято новое исследование фазовых равновесий в системе GeTe–Bi₂Te₃ с применением специально разработанной методики синтеза образцов. Полученный новый вариант Т-х диаграммы в области составов 0–50 мол. % Bi₂Te₃ представлен в [33].

В данной работе мы завершили исследование фазовых равновесий в системе GeTe–Bi₂Te₃ и представили ее полную фазовую диаграмму.

2. Экспериментальная часть

2.1. Синтез

Сплавы были синтезированы в 2 этапа. Сначала сплавлением элементарных германия (CAS 7440-56-4), висмута (CAS 7440-69-9) и теллура (CAS 13494-80-9) высокой степени чистоты в вакуумированных (~10⁻² Па) кварцевых ампулах синтезировали бинарные соединения GeTe и Bi₂Te₃, которые идентифицировали методами дифференциального-термического анализа (ДТА) и рентгенофазового анализа (РФА). Затем сплавлением этих соединений в различных соотношениях также в вакуумированных кварцевых ампулах готовили сплавы системы GeTe–Bi₂Te₃.

При разработке второго этапа синтеза мы исходили из имеющихся литературных данных [26, 34, 35] о том, что объемные образцы слоистых тетрадимитоподобных фаз, полученные широко известным методом сплавления, даже после длительного (2000–3000 ч) термического отжига не достигают равновесного состояния. Это, по-видимому, связано с тем, что в отличие от обычных объемных фаз, ван-дер-ваальсовы фазы, полученные в условиях неравновесной кристаллизации (т. е. обычное охлаждение расплава), практически не претерпевают изменений при дальнейшей термической обработке из-за очень слабой диффузии между слоями.

Учитывая это, в работах [36–39] для обеспечения высокой степени дисперсности сплавов, содержащих слоистые фазы, образцы после сплавления были закалены от жидкого состояния вбрасыванием ампул в холодную воду с последующим ступенчатым отжигом.

В данной работе нами была применена эта же методика. После сплавления образцы закаляли из жидкого состояния (950 К) в ледяной воде, а затем подвергали термическому отжигу при 800 К в течение 1000 ч.

2.2. Методы исследования

Исследования проводили методами дифференциального-термического анализа (ДТА), рентгенофазового анализа (РФА) и сканирующей электронной микроскопии (СЭМ).

ДТА проводили 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 исходных соединений и промежуточных сплавов снимали на дифрактометре Bruker D8 с CuK α -излучением в интервале углов $2\theta = 10\div 80^\circ$. Индексирование дифрактограмм и уточнение параметров решетки проводили с помощью программного обеспечения Toras 4.2 методом Le Bail. СЭМ-ЭДС (энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия) проведена на сканирующем электрон-

ном микроскопе HITACHI SU8030 с детекторной системой Bruker-EDX.

Проиндексированы дифракционные картины и рассчитаны параметры решетки методом Ле Бейла с использованием программы Toras 4.2. СЭМ-изображения были получены на сканирующем электронном микроскопе HITACHI SU8030 с детекторной системой Bruker-ED.

3. Результаты и их обсуждение

Рентгенофазовое исследование отожженных сплавов с содержанием > 50 мол. % Bi₂Te₃ показало однофазность образцов со стехиометрическими составами GeBi₄Te₇ и GeBi₆Te₁₀, а также с составами ≥ 90 мол. % Bi₂Te₃. На рис. 1а-с представлены порошковые дифрактограммы указанных сплавов. Все эти дифрактограммы полностью индицируются в тетрадимитоподобной гексагональной структуре. Значения параметров решетки, уточненные методом Ритвельда, приведены в табл. 1. Здесь же представлены кристаллографические параметры синтезированных нами GeTe и Bi₂Te₃, а также других тройных соединений системы GeTe–Bi₂Te₃ по данным нашей предыдущей работы [33].

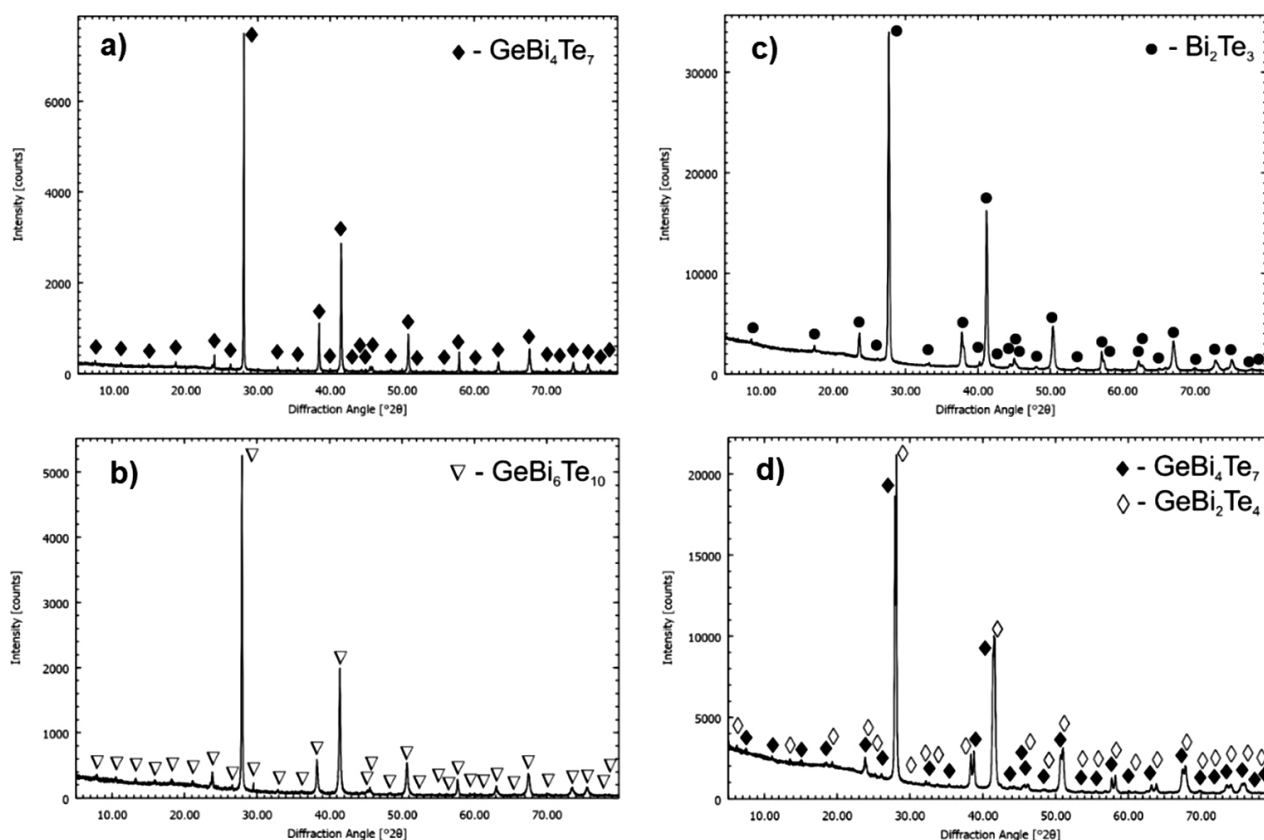


Рис. 1. Порошковые дифрактограммы образцов GeBi₄Te₇ (а), GeBi₆Te₁₀ (б), 90 мол. % Bi₂Te₃ (с) и 57.5 мол. % Bi₂Te₃ (д)

Таблица 1. Кристаллографические параметры фаз в системе GeTe–Bi₂Te₃

Состав	Сингония, пространственная группа и параметры решетки, Å
GeTe	Тригональная, $R\bar{3}m$, $a = 4.1628(3)$, $c = 10.6675(8)$
Ge ₄ Bi ₂ Te ₇	Тригональная, $R\bar{3}m$, $a = 4.2638(2)$, $c = 73.271(3)$
Ge ₃ Bi ₂ Te ₆	Тригональная, $R\bar{3}m$, $a = 4.2730(3)$, $c = 62.634(4)$
Ge ₂ Bi ₂ Te ₅	Тригональная, $P\bar{3}m1$, $a = 4.2986(2)$, $c = 17.335(3)$
GeBi ₂ Te ₄	Тригональная, $R\bar{3}m$, $a = 4.3176(3)$, $c = 41.259(5)$
GeBi ₄ Te ₇	Тригональная, $P\bar{3}m1$, $a = 4.3556(2)$, $c = 23.928(4)$
GeBi ₆ Te ₁₀	Тригональная, $R\bar{3}m$, $a = 4.3572(3)$, $c = 101.911(2)$
90 мол. % Bi ₂ Te ₃	Тригональная, $R\bar{3}m$, $a = 4.3693(2)$, $c = 30.2132(2)$

Порошковые дифракционные данные также подтвердили фазовые составы сплавов из двухфазных областей GeBi₂Te₄–GeBi₄Te₇, GeBi₄Te₇–GeBi₆Te₁₀ и GeBi₆Te₁₀–β. В качестве примера на рис. 1d представлена дифрактограмма сплава состава 57.5 мол. % Bi₂Te₃. Как видно, образец состоит из двухфазной смеси GeBi₂Te₄+GeBi₄Te₇.

Результаты СЭМ находились в соответствии с данными РФА. На рис. 2 представлены СЭМ картины соединений GeBi₂Te₄, GeBi₄Te₇ и GeBi₆Te₁₀. Как видно, все образцы однофазны и имеют слоистую структуру. На рис. 3 и в табл. 2 приведены результаты определения элементного состава одного из этих соединений – GeBi₆Te₁₀, впер-

вые нашедшего отражение на фазовой диаграмме системы GeTe–Bi₂Te₃. Как видно из табл. 2, элементный состав соответствует стехиометрии указанного соединения.

На основании данных ДТА с учетом результатов РФА и СЭМ нами построена Т-х диаграмма GeTe–Bi₂Te₃ (рис. 4). Часть фазовой диаграммы в области составов 0–50 мол. % Bi₂Te₃ взята из [33]. Как видно из рис. 4, на построенной нами новой версии фазовой диаграммы нашли отражение 6 тройных соединений, 4 из которых образуются по перитектическим реакциям:

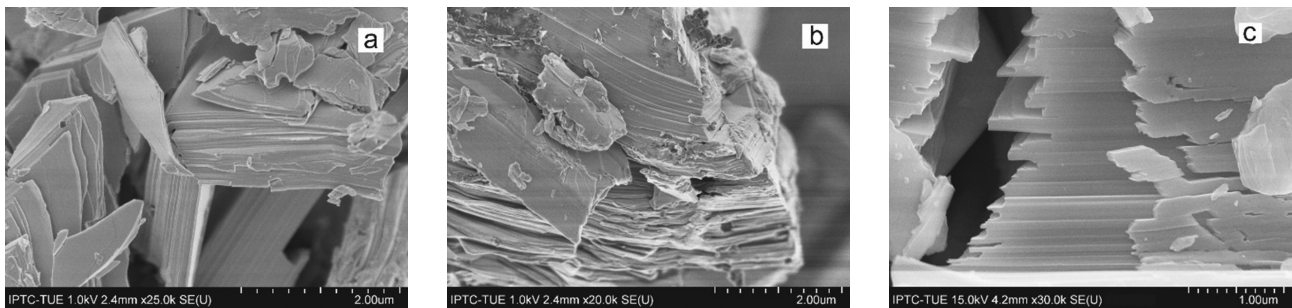
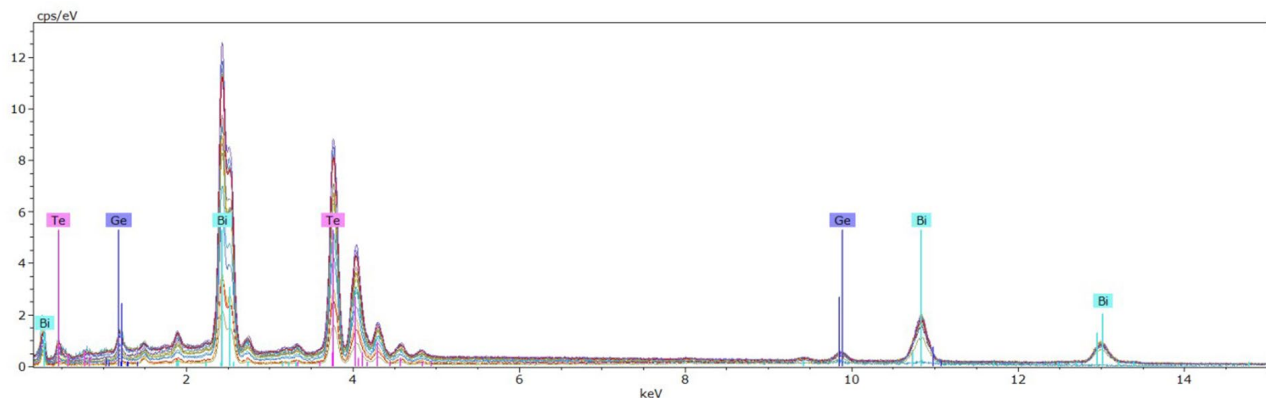
**Рис. 2.** СЭМ картины соединений GeBi₂Te₄ (a), GeBi₄Te₇ (b) и GeBi₆Te₁₀ (c)**Рис. 3.** ЕДС спектр монокристалла GeBi₆Te₁₀

Таблица 2. Элементный состав монокристалла GeBi₆Te₁₀ по данным ЕДС

Элемент	Серия [масс. %]	ненорм. С [масс. %]	норм. С [масс. %]	Атом. С [ат. %]	Погрешность (3 сигма) [масс. %]
Германий	К-серия	2.51	2.69	5.65	0.28
Висмут	L-серия	43.84	47.07	34.33	3.33
Теллур	L-серия	46.79	50.24	60.02	4.10
	сумма	93.14	100.00	100.00	

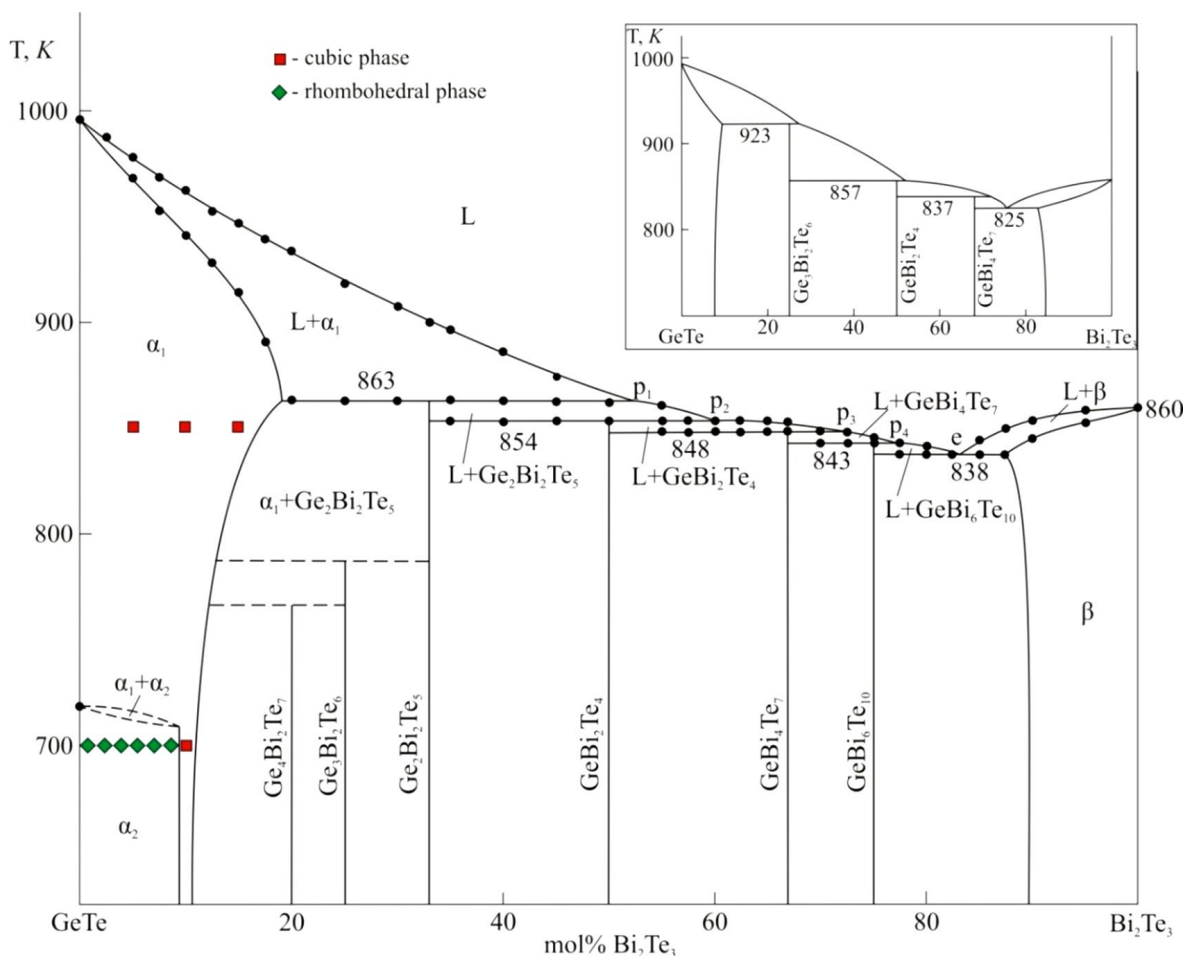
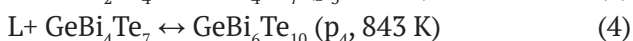
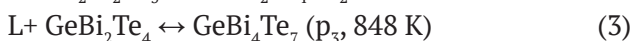
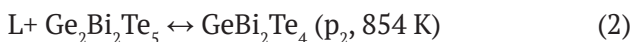


Рис. 4. Фазовая диаграмма системы GeTe–Bi₂Te₃. В верхнем правом углу приведена T–x диаграмма по данным [32]



Точки перитектики имеют составы 52 (p₁), 60 (p₂), 73 (p₃) и 77 мол. % Bi₂Te₃ (p₄). В системе имеет место эвтектическое равновесие (E) с координатами эвтектики 83 мол.% Bi₂Te₃ и 838 К.

Данные по подсистеме GeTe–GeBi₂Te₄ подробно изложены и обсуждены в [33]. Характерной особенностью фазовых равновесий в данной системе является инконгруэнтный характер плавления соединений и небольшие различия (5–8°) температур перитектических реакций. Термические эффекты с такими близкими температурами нами удалось зафиксировать на кривых ДТА образцов массой 0.05–0.1 г. При больших массах образцов эти пики накладываются, образуя один большой пик. На рис. 5 в качестве примера представлены кривые ДТА нагревания образца состава 55 мол. % Bi₂Te₃ массой 0.5 и 0.1 г. Как видно, образец массой 0.5 г имеет 1 эндотермический пик, охватывающий интервал температур 848–860 К, тогда как на термограмме образца массой

0.1 г наблюдается один эндотермический пик, охватывающий интервал температур 848–860 К, тогда как на термограмме образца массой

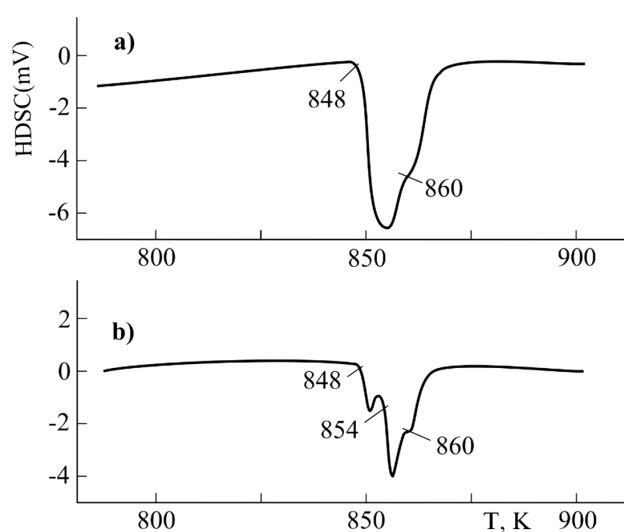


Рис. 5. Кривые ДТА нагревания образца состава 55 мол. % Bi₂Te₃ массой 0.5 (а) и 0.1 г (b)

0.1 г четко выделяются 3 эндозффекта при 848, 854 и 860 К. Согласно рис.4, первые 2 эндозффекта относятся к перитектическим реакциям (2) и (1), а третий – концу плавления.

Построенный нами новый вариант фазовой диаграммы системы GeTe–Bi₂Te₃ значительно отличается от приведенных в [25, 32] как по числу, так и по характеру и температурам образования тройных соединений (рис. 4). По нашему мнению, это может быть связано с неравновесностью образцов, полученных в [25, 32] вследствие трудности гомогенизации из-за их слоистой структуры.

3. Заключение

На основании результатов ДТА, РФА и СЭМ исследований тщательно гомогенизированных сплавов, синтезированных по специально разработанной методике, получена новая уточненная фазовая диаграмма системы GeTe–Bi₂Te₃. Показано образование в системе 6 тройных соединений – Ge₄Bi₂Te₇, Ge₃Bi₂Te₆, Ge₂Bi₂Te₅, GeBi₂Te₄, GeBi₄Te₇ и GeBi₆Te₁₀, образующихся по твердофазным (первые два) и перитектическим реакциям. Также выявлены широкие области гомогенности на основе Bi₂Te₃ и обеих модификаций GeTe. Построенная фазовая диаграмма значительно отличается от приведенных ранее в литературе.

Установлено, что все выявленные тройные соединения кристаллизуются в тетрадимитоподобной слоистой структуре. Первые 3 соединения относятся к гомологическому ряду nGeTe·Bi₂Te₃, а остальные – к ряду GeTe·mBi₂Te₃.

На основании порошковых дифрактограмм методом Ритвельда уточнены параметры кристаллических решеток выявленных тройных соединений. Мы не исключаем возможности существования также других представителей обоих гомологических рядов, однако на синтезированных нами образцах они не были обнаружены.

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

1. Liu X., Lee S., Furdyna J. K., Luo T., Zhang Y. H. *Chalcogenide: From 3D to 2D and Beyond*. Elsevier; 2019. 398 p.
2. Scheer R., Schock H-W., *Chalcogenide Photovoltaics: Physics, Technologies, and Thin Film Devices*. Wiley-VCH; 2011. 384 p.
3. Ahluwalia G. K. *Applications of Chalcogenides: S, Se, and Te*. Springer; 2016. 461 p.
4. Shevelkov A. V. Chemical aspects of the design of thermoelectric materials. *Russian Chemical Reviews*. 2008;77(1): 1–19. <https://doi.org/10.1070/RC2008v077n01ABEH003746>
5. Kohri H., Shiota I., Kato M., Ohsugi I. J., Goto T. Synthesis and thermoelectric properties of Bi₂Te₃-GeTe pseudo-binary system. *Advances in Science and Technology*. 2006;46: 168–173. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AST.46.168>
6. Rosenthal T., Schneider M. N., Stiewe C., Döblinger M., Oeckler O. Real structure and thermoelectric properties of GeTe-Rich germanium antimony tellurides. *Chemistry of Materials*. 2011;23(19): 4349–4356. <https://doi.org/10.1021/cm201717z>
7. Wu D., Xie L., Xu X., He J. High thermoelectric performance achieved in GeTe–Bi₂Te₃ pseudo-binary via Van der Waals gap-induced hierarchical ferroelectric domain structure. *Advanced Functional Materials*. 2019;29(18): 1806613. <https://doi.org/10.1002/adfm.201806613>
8. Cao Y., Li, Z., Wu J., Huang X., Zhang S. Electrical properties of GeTe-based ternary alloys. *Journal of Wuhan University of Technology-Mater. Sci. Ed*. 2018;33(2): 472–475. <https://doi.org/10.1007/s11595-018-1847-2>
9. Moore J. E. The birth of topological insulators. *Nature*. 2010;464: 194–198. <https://doi.org/10.1038/nature08916>

10. Kane C. L., Moore J. E. Topological insulators. *Physics World*. 2011;24(02): 32–36. <https://doi.org/10.1088/2058-7058/24/02/36>
11. Ereemeev S. V., Landolt G., Aliyev Z. S., Babanly M. B., Amiraslanov I. R. Atom-specific spin mapping and buried topological states in a homologous series of topological insulators. *Nature Communications*. 2012;3: 635. <https://doi.org/10.1038/ncomms1638>
12. Cava R. J., Ji H., Fuccillo M. K., Gibson Q. D., Horb Y. S. Crystal structure and chemistry of topological insulators, *Journal of Materials Chemistry C*. 2013;1: 3176–3189. <https://doi.org/10.1039/C3TC30186A>
13. Papagno M., Ereemeev S., Fujii J., Aliev Z.S. Multiple coexisting dirac surface states in three-dimensional topological insulator PbBi₆Te₁₀. *ACS Nano*. 2016;10(3): 3518–3524. <https://doi.org/10.1021/acsnano.5b07750>
14. Pacile D., Ereemeev S. V., Caputo M., Pisarra M., De Luca O., Grimaldi I., Fujii J., Aliev Z. S., Babanly M. B., Vobornik I., Agostino R. G., Goldoni A., Chulkov E. V., Papagno M. Deep insight into the electronic structure of ternary topological insulators: A comparative study of PbBi₄Te₇ and PbBi₆Te₁₀. *Physica Status Solidi Rapid Research Letters*. 2018;12(12): 1800341–8. <https://doi.org/10.1002/pssr.201800341>
15. Babanly M. B., Chulkov E. V., Aliev Z. S., Shevelkov 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>
16. Nurmamat M., Okamoto K., Zhu S., Menshchikova T. V., Rusinov I. P., Korostelev V. O., Miyamoto K., Okuda T., Miyashita T., Wang X., Ishida Y., Sumida K., Schvier E. F., Ye M., Aliev Z. S., Babanly M. B., Amiraslanov I. R., Chulkov E. V., Kokh K. A., Tereshchenko O., Shimada K., Shin S., Kimura A. Topologically non-trivial phase-change compound GeSb₂Te₄. *ACS Nano*. 2020; 14(7): 9059–9065. <https://doi.org/10.1021/acsnano.0c04145>
17. Okamoto K., Kuroda K., Aliyev Z. S., Babanly M. B., Amiraslanov I. R. Observation of a highly spin-polarized topological surface state in GeBi₂Te₄. *Physical Review B*. 2012;86(19): 195304–195308. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.86.195304>
18. Sterzi A., Manzoni G., Crepaldi A., Cilento F., Zacchigna M., Leclerc M., Parmigiani F. Probing band parity inversion in the topological insulator GeBi₂Te₄ by linear dichroism in ARPES. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*. 2018;225: 23–27. <https://doi.org/10.1016/j.elspec.2018.03.004>
19. Peng R., Ma Y., Wang H., Huang B., Dai Y. Stacking-dependent topological phase in bilayer MBi₂Te₄ (M = Ge, Sn, Pb). *Physical Review B*. 2020;101(11): 115427. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.101.115427>
20. Siegrist T., Merkelbach P., Wuttig M. Phase change materials: challenges on the path to a universal storage device. *Annual Review of Condensed Matter Physics*. 2012;3: 215–237. <https://doi.org/10.1146/annurev-conmatphys-020911-125105>
21. Tominaga J. Topological memory using phase-change materials. *MRS Bulletin*. 2018;43(05): 347–351. <https://doi.org/10.1557/mrs.2018.94>
22. 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>
23. Liu, Y., Li, X., Zheng, H., Chen, N., Wang, X., Zhang, X., ... Zhang, S. High-Throughput screening for phase-change memory materials. *Advanced Functional Materials*. 2021;31(21): 2009803. <https://doi.org/10.1002/adfm.202009803>
24. Babanly M. B., Mashadiyeva L. F., Babanly D. M., Imamaliyeva S. Z., Taghiyev D. B., Yusibov Y. A. Some issues of complex investigation of the phase equilibria and thermodynamic properties of the ternary chalcogenide systems by the EMF method. *Russian Journal of Inorganic Chemistry*. 2019;13: 1649–1671. <https://doi.org/10.1134/S0036023619130035>
25. Shelimova L. E., Karpinskii O. G., Zemskov V. S. Structural and electrical properties of layered tetradymite-like compounds in the GeTe–Bi₂Te₃ and GeTe–Sb₂Te₃ systems. *Inorganic Materials*. 2000;36(3): 235–242. <https://doi.org/10.1007/BF02757928>
26. Shelimova L. E., Karpinskii O. G., Kosyakov V. I. Homologous series of layered tetradymite-like compounds in Bi–Te and GeTe–Bi₂Te₃ systems. *Journal of Structural Chemistry*. 2000;41(1): 81–87. <https://doi.org/10.1007/BF02684732>
27. Shelimova L. E., Karpinskii O. G., Konstantinov P. P. Crystal structures and thermoelectric properties of layered compounds in the ATe–Bi₂Te₃ (A = Ge, Sn, Pb) systems. *Inorganic Materials*. 2004;40(5): 451–460. <https://doi.org/10.1023/B:INMA.0000027590.43038.a8>
28. Jung C. S., Kim S. H., Im H. S., Park K., Park J., Ahn J-P, Yoo S. J., Kim J-G., Kim J. N., Shim J. H. In situ temperature-dependent transmission electron microscopy studies of pseudobinary mGeTe–Bi₂Te₃ (m = 3–8) nanowires and first-principles calculations. *Nano Letters*. 2015;15(6): 3923–3930. <https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.5b00755>
29. Rohr F. V., Schilling A., Cava R. J. Single-crystal growth and thermoelectric properties of Ge(Bi,Sb)₄Te₇. *Journal of Physics: Condensed Matter*. 2013;25(7): 075804. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/25/7/075804>
30. Urban P., Simonov A., Weber T., O. Oeckler. Real structure of Ge₄Bi₂Te₇: refinement on diffuse scattering data with the 3D-ΔPDF method. *Journal of Applied Crystallography*. 2015;48: 200–211. <https://doi.org/10.1107/S1600576714027824>

31. Ereemeev S. V., Rusinov I. P., Echenique P. M., Chulkov E. V. Temperature-driven topological quantum phase transitions in a phase-change material Ge₂Sb₂Te₅. *Scientific Reports*. 2016;6: 38799. <https://doi.org/10.1038/srep38799>
32. Abrikosov N. X., Danilova-Dobryakova G. T. Study of the GeTe–Bi₂Te₃ phase diagram. *Izvestiya Akademii Nauk SSSR, Neorganicheskie Materialy*. 1965;1: 57–61. (In Russ.)
33. Alakbarova T. M., Meyer H.-J., Orujlu E. N., Amiraslanov I. R., Babanly M. B. Phase equilibria of the GeTe–Bi₂Te₃ quasi-binary system in the range 0–50 mol% Bi₂Te₃. *Phase Transitions*. 2021;94(5): 366–375. <https://doi.org/10.1080/01411594.2021.1937625>
34. Abrikosov N. K., Bankina V. F., Poretskaya L. V., Shelimova L. E., Skudnova E. V. *Semiconducting II–VI, IV–VI, and V–VI Compounds*. Springer US; 1969. 252 p.
35. Abrikosov, N. K., Bankina, V. F. Study of phase diagram of the system Bi–Te. *Journal of Inorganic Chemistry USSR*. 1958: 659–667. (In Russ.)
36. Hasanova G. S., Aghazade A. I., Imamaliyeva S. Z., Yusibov Y. A., Babanly M. B. Refinement of the phase diagram of the Bi–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>
37. 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 Bi–Se system. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. 2021. <https://doi.org/10.1007/s10973-021-10975-0>
38. Gasanova G. S., Agazade A. I., Babanly D. M., Tagiev D. B., Yusibov Yu. A., Babanly M. B. Thermodynamic properties of bismuth selenides. *Russian Journal of Physical Chemistry A*. 2021;95(5): 920–925. <https://doi.org/10.1134/S0036024421050137>
39. Hasanova G. S., Aghazade A. I., Yusibov Y. A., Babanly M. B. Thermodynamic properties of the BiTe and Bi₈Te₉. *Physics and Chemistry of Solid State*. 2020;21(4): 714–719. <https://doi.org/10.15330/pcss.21.4.714-719>

Информация об авторах

Алекперова Туркан Музагим, докторант, Азербайджанский государственный университет нефти и промышленности (Баку, Азербайджан). <https://orcid.org/0000-0003-4913-4520>
turkanbdu@hotmail.com

Ханс-Юрген Мейер, профессор, Отдел твердого тела и теоретической неорганической химии, Институт неорганической химии, Тюбингенский университет Эберхарда Карлса (Тюбинген, Германия).

<https://orcid.org/0000-0003-2450-4011>
juergen.meyer@uni-tuebingen.de

Оруджлу Эльнур Наджаф, докторант, м. н. с., Институт катализа и неорганической химии НАН Азербайджана (Баку, Азербайджан).

<https://orcid.org/0000-0001-8955-7910>
elnur.oruclu@yahoo.com

Магомед Баба Бабанлы, д. х. н., профессор, член-корр. НАН Азербайджана, заместитель директора по научной работе, Институт катализа и неорганической химии НАН Азербайджана (Баку, Азербайджан).

<https://orcid.org/0000-0001-5962-3710>
babanlymb@gmail.com

Поступила в редакцию 10.12.2021; одобрена после рецензирования 15.01.2022; принята к публикации 15.02.2022; опубликована онлайн 25.03.2022.