

УДК 544.344.015.3: 546.24

СИСТЕМА $\text{GeTe}-\text{Bi}_2\text{Te}_3-\text{Te}$

© 2024 г. Э. Н. Оруджлу^а, Т. М. Алекперова^б, М. Б. Бабанлы^{б, с, d, *}

^аАзербайджанский государственный университет нефти и промышленности, пр-т Азадлыг, 16/21, Баку, AZ-1010 Азербайджан

^бБакинский государственный университет, ул. З. Халилова, 23, Баку, AZ-1048 Азербайджан

^сИнститут катализа и неорганической химии, Азербайджан, пр-т Г. Джавида, 113, Баку AZ-1143 Азербайджан

^dАзербайджанский государственный экономический университет, ул. Истиглалият, 6, Баку, AZ-1001 Азербайджан

*e-mail: babanlymb@gmail.com

Поступила в редакцию 22.03.2024 г.

После доработки 27.04.2024 г.

Принята к публикации 27.04.2024 г.

Методами дифференциального термического и рентгенофазового анализа, а также сканирующей электронной микроскопии исследованы сплавы системы $\text{GeTe}-\text{Bi}_2\text{Te}_3-\text{Te}$, синтезированные по специальной методике, позволяющей получать их в состоянии, максимально близком к равновесному. Построены диаграмма твердофазных равновесий, проекция поверхности ликвидуса, некоторые внутренние политермические сечения и изотермическое сечение при 300 К фазовой диаграммы. Определены поля первичной кристаллизации фаз, типы и координаты нон— и моновариантных равновесий. Установлено, что моновариантные равновесия на кривых, исходящих из перитектических и эвтектической точек боковой системы $\text{GeTe}-\text{Bi}_2\text{Te}_3$, претерпевают трансформации в определенных точках перехода. Вблизи теллуристого угла концентрационного треугольника выявлен каскад нонвариантных переходных реакций, характеризующих совместную кристаллизацию двухфазных смесей теллуридных фаз и элементарного теллура.

Ключевые слова: теллуриды германия-висмута, материалы с фазовой памятью, топологический изолятор, фазовая диаграмма, тетрадимитоподобные слоистые фазы

DOI: 10.31857/S0044457X24080079, EDN: XKKGKS

ВВЕДЕНИЕ

Слоистые тройные соединения с тетрадимитоподобной структурой, образующиеся в системах $\text{A}^{\text{IV}}-\text{B}^{\text{V}}-\text{Te}$ ($\text{A}^{\text{IV}} = \text{Ge}, \text{Sn}, \text{Pb}$; $\text{B}^{\text{V}} = \text{Sb}, \text{Bi}$), давно находятся в сфере внимания исследователей как термоэлектрические материалы с аномально низкой теплопроводностью [1–9]. Открытие в начале нашего столетия нового квантового состояния вещества — топологического изолятора [10, 11] — дало новый импульс к изучению этих соединений. В ряде работ [12–21], посвященных изучению соединений типа $\text{A}^{\text{IV}}\text{B}^{\text{V}}_2\text{Te}_4$, $\text{A}^{\text{IV}}\text{B}^{\text{V}}_4\text{Te}_7$, $\text{A}^{\text{IV}}\text{B}^{\text{V}}_6\text{Te}_{10}$ и др., показано, что они являются трехмерными топологическими изоляторами и весьма перспективны для применения в спинтронике, квантовых компьютерах, сканирующих устройствах, используемых в медицине, системах безопасности и т.д. Кроме того, исследования последних лет показали, что теллуриды

германия с сурьмой и висмутом относятся к классу материалов с фазовой памятью. Эти материалы, обладающие обратимым фазовым переходом между аморфным и кристаллическим состояниями, в настоящее время рассматриваются в качестве потенциальной энергонезависимой альтернативы традиционной флэш-памяти, а некоторые из них нашли применение как оптические фильтры и компоненты памяти [22–28].

На начальном этапе исследований по разработке новых сложных фаз, в частности халькогенидных, важную роль играют данные по фазовым равновесиям в соответствующих системах [29–31].

Исследованию фазовых равновесий в системах $\text{A}^{\text{IV}}-\text{B}^{\text{V}}-\text{Te}$, в частности $\text{Ge}-\text{Bi}-\text{Te}$, посвящены многочисленные работы [32–37], часть которых обобщена в [38]. Согласно [32], фазовая диаграмма квазибинарного разреза $\text{GeTe}-\text{Bi}_2\text{Te}_3$ указанной

системы характеризуется образованием соединений Ge₃Bi₂Te₆, GeBi₂Te₄ и GeBi₄Te₇, плавящихся с разложением по перитектическим реакциям, а также широких областей твердых растворов на основе обоих исходных бинарных соединений. В работе [33] построены политермические разрезы Ge-Bi₂Te₃, часть разреза GeTe-BiTe и проекция поверхности ликвидуса в области составов Ge-GeTe-Bi₂Te₃-Bi, изучена также растворимость на основе Bi₂Te₃ и BiTe. В работе [34] для твердых растворов на основе GeTe исследованы различные зависимости состав-свойство и построена изотерма растворимости при 770 К. В [35] приведены результаты термодинамического исследования некоторых тройных соединений системы GeTe-Bi₂Te₃ методом калориметрии. Фазовые равновесия в системе Ge-Bi-Te при температурах 570–770 К исследованы авторами [36] методами рентгенофазового анализа и металлографии. Эту серию исследований завершает работа [37], в которой на основе критического анализа данных по фазовым равновесиям в системе Ge-Bi-Te и ее боковым бинарным системам представлено топологическое изображение фазовой диаграммы, использованное для построения политермических и изотермических разрезов, в также поверхности ликвидуса указанной тройной системы.

В начале нашего столетия была опубликована серия работ, в которых представлены результаты детальных рентгенографических исследований указанной системы [39–41]. Авторы [40], приняв за основу фазовую диаграмму системы GeTe-Bi₂Te₃, построенную в [32], представили ее компилятивную фазовую диаграмму, на которой помимо указанных тройных соединений отмечены составы некоторых других тройных соединений без указания характера и температур их образования.

В обзорной статье [29] на основании критического анализа имеющейся литературы показано, что данные по фазовым диаграммам большинства систем A^{IV}Te-B^V₂Te₃ противоречивы и нуждаются в уточнении. В связи с этим нами предприняты повторные детальные исследования фазовых равновесий в некоторых системах типа A^{IV}Te-B^V₂Te₃ с применением специально разработанной методики синтеза равновесных образцов [42–46].

Согласно новой версии (рис. 1) фазовой диаграммы системы GeTe-Bi₂Te₃ [46], она характеризуется наличием шести тройных соединений и ограниченных областей твердых растворов на основе исходных соединений. Соединения Ge₂Bi₂Te₅, GeBi₂Te₄, GeBi₄Te₇ и GeBi₆Te₁₀ плавятся инконгруэнтно по перитектическим реакциям при тем-

пературах 863, 854, 848 и 843 К, а соединения Ge₄Bi₂Te₇ и Ge₃Bi₂Te₆ разлагаются по твердофазной реакции. Показано, что между α₁- и α₂-фазами на основе высоко- и низкотемпературной модификаций GeTe происходит морфотропный фазовый переход при составе ~9 мол. % Bi₂Te₃. Кристаллографические параметры тройных соединений [45, 46] приведены в табл. 1.

В работах [47, 48] методом ЭДС определены стандартные термодинамические функции образования и стандартные энтропии вышеуказанных соединений.

Для разработки методов направленного синтеза сложных фаз особенно важна информация об их поверхностях ликвидуса и процессах кристаллизации, поэтому мы продолжили исследование системы Ge-Bi-Te. Целью настоящей работы явилось построение проекции поверхности ликвидуса, изотермического сечения при 300 К и некоторых политермических сечений фазовой диаграммы в области составов GeTe-Bi₂Te₃-Te.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез сплавов проводили в два 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 до давления ~10⁻² Па кварцевых ампулах синтезировали бинарные соединения GeTe

Таблица 1. Кристаллографические параметры фаз в системе GeTe-Bi₂Te₃ [45, 46]

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

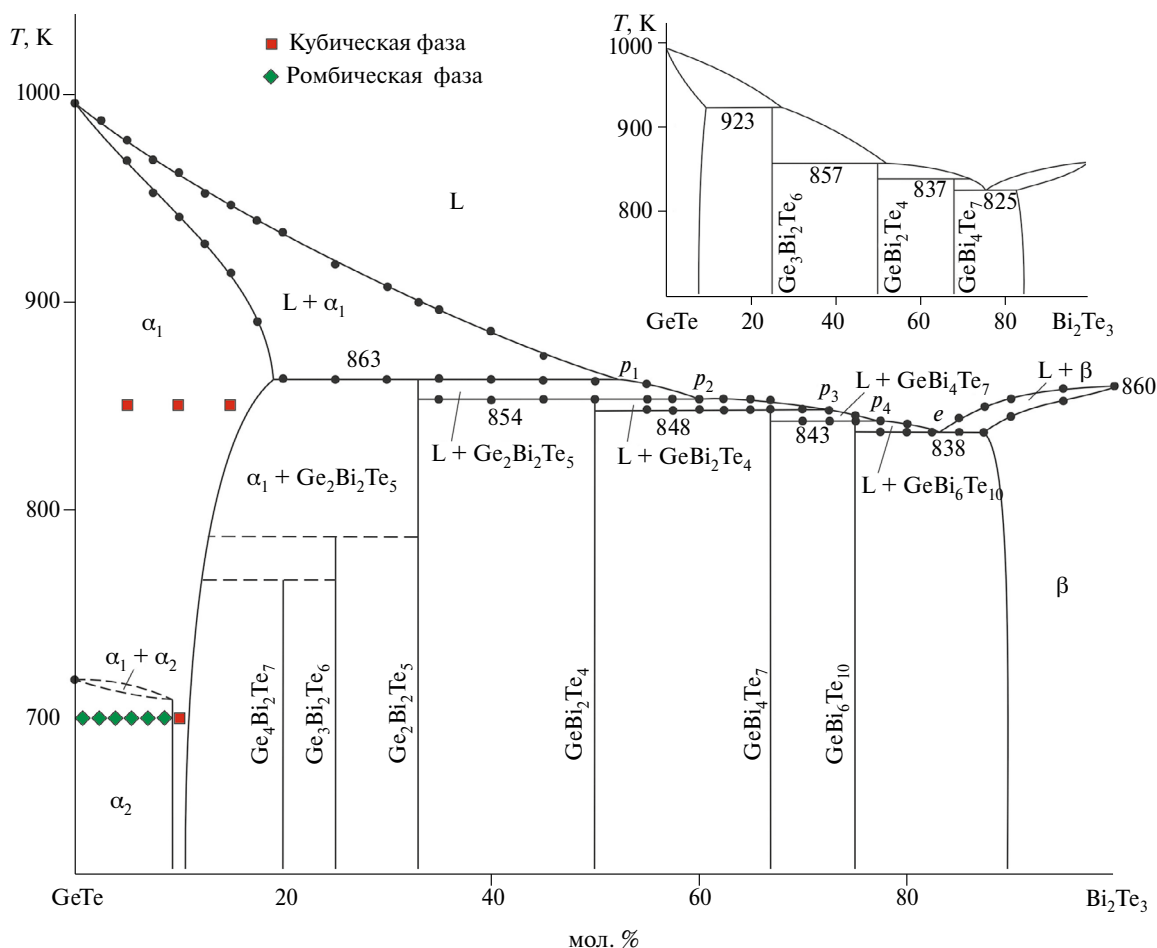


Рис. 1. Фазовая диаграмма системы GeTe–Bi₂Te₃ [46]. В верхнем правом углу приведена T-x-диаграмма по данным [32].

и Bi₂Te₃ и идентифицировали их методами дифференциального термического и рентгенофазового анализа. Затем сплавлением этих соединений и элементарного теллура в различных соотношениях также в вакуумированных кварцевых ампулах получали сплавы системы GeTe–Bi₂Te₃–Te.

На втором этапе синтеза мы исходили из данных [45, 46, 49, 50] о том, что объемные образцы слоистых тетрадимитоподобных фаз, полученные традиционным методом сплавления, даже после длительного (2000–3000 ч) термического отжига не достигают равновесного состояния. Это объясняется тем, что ван-дер-ваальсовы фазы, полученные в условиях неравновесной кристаллизации (обычное охлаждение расплава), в отличие от обычных объемных фаз, практически не претерпевают изменений при дальнейшей термической обработке из-за очень слабой диффузии между слоями. С учетом этого в вышеуказанных работах для обеспечения высокой степени дисперсности сплавов, содержащих слоистые фазы, образцы после

сплавания были закалены от жидкого состояния с последующим термическим отжигом.

В настоящей работе образцы после сплавления были закалены из жидкого состояния (в интервале температур 900–1050 К в зависимости от состава) вбрасыванием ампул в ледяную воду, а затем подвержены термическому отжигу при 620 К в течение 1000 ч и охлаждены в режиме выключенной печи.

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

ДТА образцов в вакуумированных кварцевых сосудах 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 снимали на дифрактометре Bruker D8 с CuK-излучением в интервале углов $2\theta = 10^\circ\text{--}70^\circ$. Индексирование дифрактограмм и уточнение

параметров решетки проводили с помощью программного обеспечения Toras 4.2 методом Le Bail. СЭМ-изображения были получены на сканирующем электронном микроскопе Tescan Vega 3 SBH.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На основании совокупности данных ДТА, РФА и СЭМ отожженных образцов по различным сечениям (рис. 2) с использованием литературных данных по боковым системам GeTe–Te [51, 52], Bi₂Te₃–Te [52] и GeTe–Bi₂Te₃ [46] получена взаимосогласованная картина фазовых равновесий в подсистеме GeTe–Bi₂Te₃–Te (рис. 3–10, табл. 2).

Ниже в тексте, на рисунках и в таблицах приняты следующие обозначения фаз: α_1 и α_2 – твердые растворы на основе высокотемпературной и низкотемпературной модификаций GeTe, β – твердые

растворы на основе Bi₂Te₃, I–VI – тройные соединения Ge₄Bi₂Te₇, Ge₃Bi₂Te₆, Ge₂Bi₂Te₅, GeBi₂Te₄, GeBi₄Te₇ и GeBi₆Te₁₀ соответственно (рис. 3).

Диаграмма твердофазных равновесий. Диаграмма твердофазных равновесий при комнатной температуре (рис. 3) характеризуется наличием стабильных коннод между элементарным теллуром и всеми кристаллическими фазами граничной системы GeTe–Bi₂Te₃. Области гомогенности тройных соединений I–IV не превышают ~1 мол. % [45, 46], поэтому соответствующие двухфазные состояния практически вырождены в конноды типа тройное соединение–элементарный теллур.

Таблица 2. Нон- и моновариантные равновесия в системе GeTe–Bi₂Te₃–Te

Точки и кривые на рис. 6	Равновесие	T, K
p_1	$L + \alpha_1 \leftrightarrow \text{Ge}_2\text{Bi}_2\text{Te}_5$	863
p_2	$L + \text{Ge}_2\text{Bi}_2\text{Te}_5 \leftrightarrow \text{GeBi}_2\text{Te}_4$	854
p_3	$L + \text{GeBi}_2\text{Te}_4 \leftrightarrow \text{GeBi}_4\text{Te}_7$	848
p_4	$L + \text{GeBi}_4\text{Te}_7 \leftrightarrow \text{GeBi}_6\text{Te}_{10}$	843
e_1	$L \leftrightarrow \text{GeBi}_6\text{Te}_{10} + \beta$	838
e_2	$L \leftrightarrow \alpha_2 + \text{Te}$	653
e_3	$L \leftrightarrow \beta + \text{Te}$	686
U_1	$L + \beta \leftrightarrow \text{GeBi}_6\text{Te}_{10} + \text{Te}$	677
U_2	$L + \text{GeBi}_6\text{Te}_{10} \leftrightarrow \text{GeBi}_4\text{Te}_7 + \text{Te}$	670
U_3	$L + \text{GeBi}_4\text{Te}_7 \leftrightarrow \text{GeBi}_2\text{Te}_4 + \text{Te}$	662
U_4	$L + \text{GeBi}_2\text{Te}_4 \leftrightarrow \text{Ge}_2\text{Bi}_2\text{Te}_5 + \text{Te}$	653
E	$L \leftrightarrow \alpha_2 + \text{Ge}_2\text{Bi}_2\text{Te}_5 + \text{Te}$	645
p_1K_1	$L + \alpha_1 \leftrightarrow \text{Ge}_2\text{Bi}_2\text{Te}_5$	863–815
p_2K_2	$L + \text{Ge}_2\text{Bi}_2\text{Te}_5 \leftrightarrow \text{GeBi}_2\text{Te}_4$	854–827
p_3K_3	$L + \text{GeBi}_2\text{Te}_4 \leftrightarrow \text{GeBi}_4\text{Te}_7$	848–830
p_4K_4	$L + \text{GeBi}_4\text{Te}_7 \leftrightarrow \text{GeBi}_6\text{Te}_{10}$	843–830
e_1K_5	$L \leftrightarrow \text{GeBi}_6\text{Te}_{10} + \beta$	838–830
K_5U_1	$L + \beta \leftrightarrow \text{GeBi}_6\text{Te}_{10}$	830–677
K_4U_2	$L + \text{GeBi}_6\text{Te}_{10} \leftrightarrow \text{GeBi}_4\text{Te}_7$	830–670
K_3U_3	$L + \text{GeBi}_4\text{Te}_7 \leftrightarrow \text{GeBi}_2\text{Te}_4$	830–662
K_2U_4	$L + \text{GeBi}_2\text{Te}_4 \leftrightarrow \text{Ge}_2\text{Bi}_2\text{Te}_5$	827–653
K_1E	$L \leftrightarrow \alpha_1 (\alpha_2) + \text{Ge}_2\text{Bi}_2\text{Te}_5$	815–645
e_3U_1	$L \leftrightarrow \beta + \text{Te}$	686–677
U_1U_2	$L \leftrightarrow \text{GeBi}_6\text{Te}_{10} + \text{Te}$	677–670
U_2U_3	$L \leftrightarrow \text{GeBi}_4\text{Te}_7 + \text{Te}$	670–662
U_3U_4	$L \leftrightarrow \text{GeBi}_2\text{Te}_4 + \text{Te}$	662–653
U_4E	$L \leftrightarrow \text{Ge}_2\text{Bi}_2\text{Te}_5 + \text{Te}$	653–638
e_2E	$L \leftrightarrow \alpha_2 + \text{Te}$	653–638

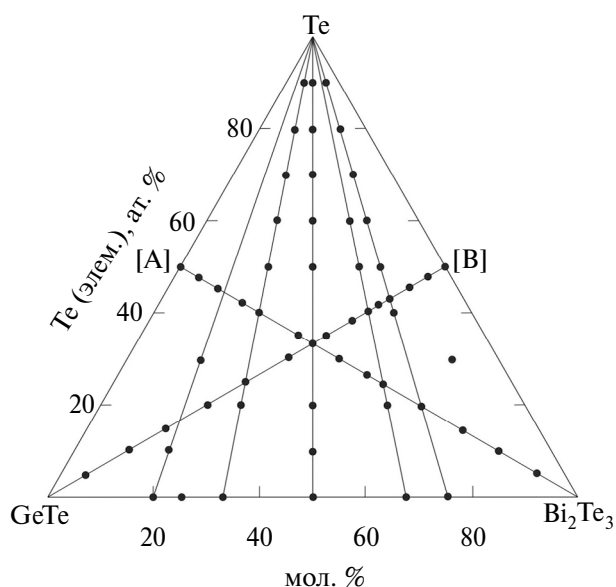


Рис. 2. Изученные разрезы и составы сплавов.

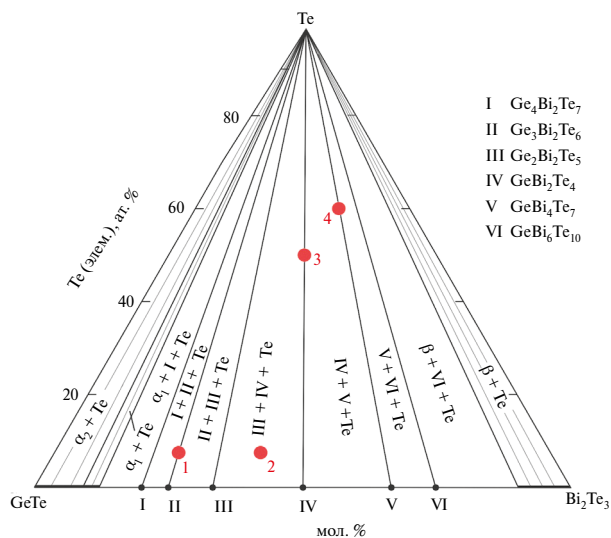


Рис. 3. Диаграмма твердофазных равновесий в системе GeTe–Bi₂Te₃–Te.

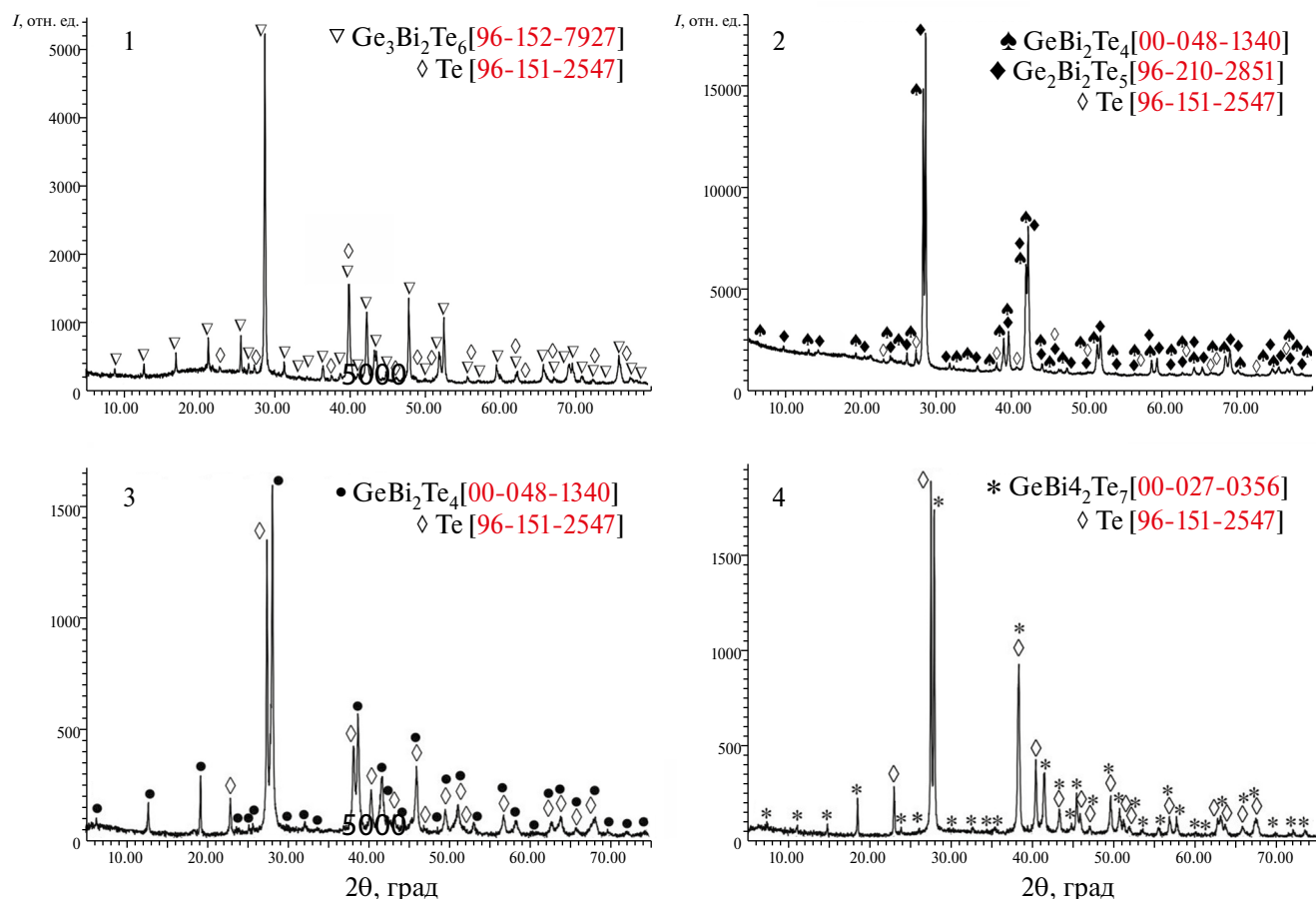


Рис. 4. Порошковые дифрактограммы сплавов, указанных на рис. 3.

Фазовые области на рис. 3 подтверждены методами РФА и СЭМ. На рис. 4 представлены порошковые дифрактограммы, на рис. 5 — СЭМ-изображения некоторых выборочных сплавов, состав которых указан на рис. 3.

Как видно из рис. 4, дифрактограммы сплавов, находящихся на коннодах, состоят из двухфазных смесей соответствующих тройных соединений и элементарного теллура, а дифракционная картина сплава **2** из трехфазной области $\text{Ge}_2\text{Bi}_2\text{Te}_5$ — GeBi_2Te_4 — Te содержит линии отражения всех трех сосуществующих фаз.

Поверхность ликвидуса. Ликвидус данной системы (рис. 6) состоит из семи поверхностей первичной кристаллизации фаз. Наиболее широкие поля (1) и (2) относятся к $\alpha_1(\alpha_2)$ - и β -твердым растворам соответственно. Поля (3)—(6), расположенные между этими поверхностями, относятся к первичной кристаллизации соединений III—VI из расплава. Эти поверхности имеют вид узких полос, направленных от граничной системы GeTe — Bi_2Te_3 в сторону теллурического угла концентрационного треугольника.

Поля первичной кристаллизации фаз разграничены рядом кривых и точек, отражающих моно- и невариантные равновесия. Типы и температуры указанных равновесий приведены в табл. 2.

Согласно нашим данным (рис. 6), на всех кривых, исходящих из перитектических (p_1 — p_4) и эвтектической (e_1) точек боковой системы GeTe — Bi_2Te_3 , в определенных переходных точках (K_1 — K_5) происходит трансформация типов моновариантных равновесий.

Подобные трансформации связаны с особенностями фазовых равновесий в граничных составляющих исследуемой системы. В боковой системе GeTe — Bi_2Te_3 температуры перитектик (p_1 — p_4) и эвтектики (e_1) уменьшаются в направлении от GeTe к Bi_2Te_3 . В то же время температура эвтектики e_2 (653 K) [37] в боковой системе GeTe — Te значительно ниже эвтектики e_3 (686 K) [38] в боковой системе Bi_2Te_3 — Te . С другой стороны, полученные нами данные ДТА показывают, что температуры точек невариантных равновесий с участием элементарного теллура также уменьшаются в направлении от эвтектики e_3 к $e_3 \rightarrow U_1 \rightarrow U_2 \rightarrow U_3 \rightarrow U_4 \rightarrow E$ и достигают

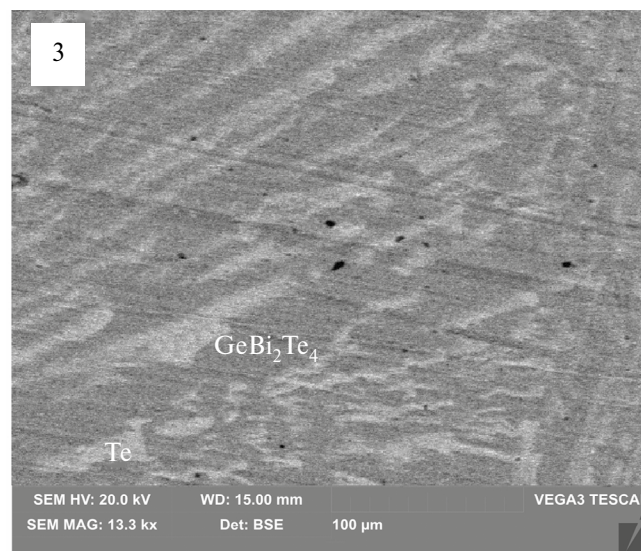
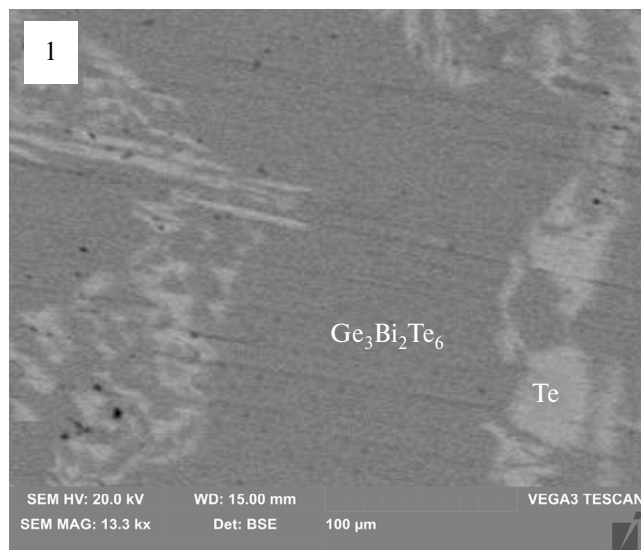


Рис. 5. СЭМ-изображения некоторых сплавов, указанных на рис. 3.

минимального значения в точке тройной эвтектики E (645 K) (рис. 6, табл. 2). Таким образом, направления изменения температур невариантных равновесий по боковой системе GeTe-Bi₂Te₃ и вблизи теллурического угла треугольника Гиббса противоположны. Это делает неизбежным трансформацию типов моновариантных равновесий на кривых, исходящих из точек p_1, p_2, p_3, p_4 и e_1 [53, 54]. С учетом этого в табл. 2 указанные кривые разделены на две серии кривых, переходящих друг в друга в переходных точках K_1-K_5 (рис. 6).

Рассмотрим некоторые кривые моновариантных равновесий. В определенной области (p_1K_1) кривой p_1E имеет место перитектическое равновесие $L + \alpha \leftrightarrow III$. При пересечении этой кривой стабиль-

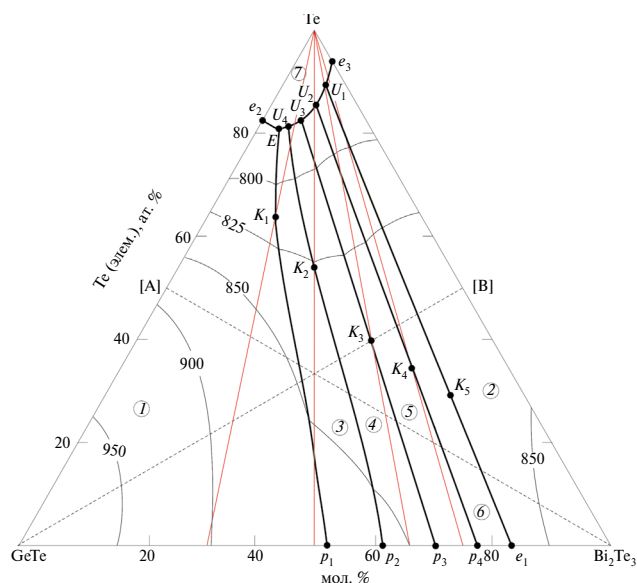


Рис. 6. Поверхность ликвидуса системы GeTe-Bi₂Te₃-Te. Поля первичной кристаллизации: 1 – α_1 (α_2); 2 – β ; 3 – Ge₂Bi₂Te₅; 4 – GeBi₂Te₄; 5 – GeBi₄Te₇; 6 – GeBi₆Te₁₀; 7 – Te.

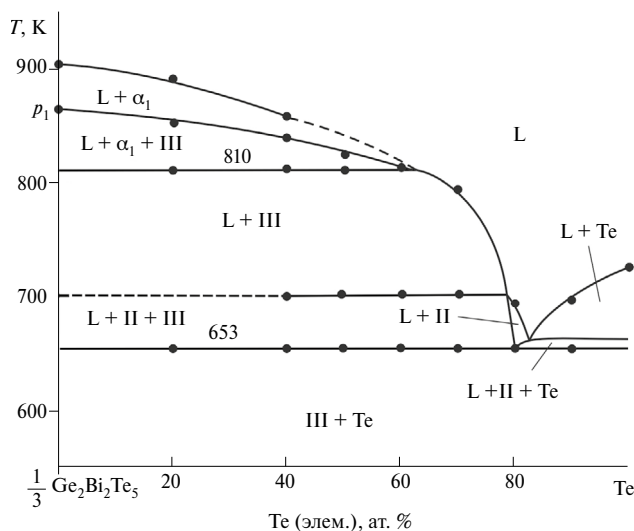


Рис. 7. Политермический разрез Ge₂Bi₂Te₅-Te фазовой диаграммы системы GeTe-Bi₂Te₃-Te.

ного сечения III-Te (точка K_1) указанное равновесие переходит в эвтектическое $L \leftrightarrow \alpha + III$ (отрезок K_1E на кривой p_1E).

Аналогичная трансформация происходит на кривой p_2U_4 . Перитектическое равновесие $L + III \leftrightarrow IV$ в интервале p_2K_2 в точке K_2 переходит сначала в эвтектическое ($L \leftrightarrow III + IV$), а затем в перитектическое равновесие $L + IV \leftrightarrow III$ (кривая K_2U_4).

Для наглядной демонстрации процессов кристаллизации и уточнения хода кривых моновариантных равновесий и координат невариантных точек

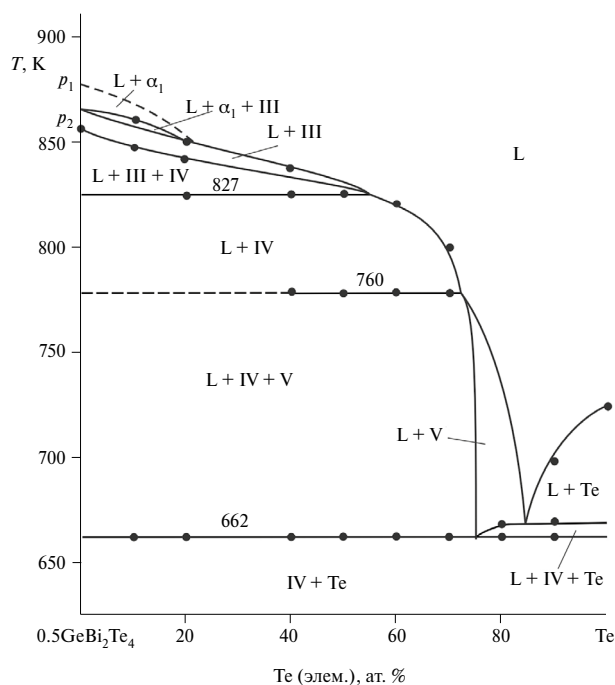


Рис. 8. Политермический разрез GeBi_2Te_4 –Te фазовой диаграммы системы GeTe – Bi_2Te_3 –Te.

целесообразно рассмотреть некоторые политермические сечения фазовой диаграммы (рис. 7–12).

Политермические разрез фазовой диаграммы. Интерпретация данных ДТА нагревания отожженных образцов с учетом проекции поверхности ликвидуса (рис. 6) и диаграммы твердофазных равновесий (рис. 3) позволила построить схематические T – x -диаграммы некоторых сечений фазовой диаграммы. Четыре ($\text{Ge}_2\text{Bi}_2\text{Te}_5$ –Te, GeBi_2Te_4 –Te, GeBi_4Te_7 –Te и $\text{GeBi}_6\text{Te}_{10}$ –Te) из шести рассмотренных сечений стабильны ниже солидуса. Два других разреза – GeTe –[B] и [A]– Bi_2Te_3 ([A] и [B] – сплавы с соотношением 1 : 1 компонентов граничных систем GeTe –Te и Bi_2Te_3 –Te соответственно) – пересекают поля первичной кристаллизации практически всех фаз и отражают большинство нон- и моновариантных равновесий.

Разрез $\text{Ge}_2\text{Bi}_2\text{Te}_5$ –Te (рис. 7). Сравнение с поверхностью ликвидуса (рис. 6) показывает, что этот разрез проходит через поля первичной кристаллизации фаз α_1 , III, V и элементарного теллура. После первичной кристаллизации α_1 -фазы кристаллизация продолжается по перитектической реакции $L + \alpha_1 \leftrightarrow \text{III}$ (рис. 6, кривая p_1K_2). В ходе этого процесса формируется трехфазная область $L + \alpha_1 + \text{III}$. После полного взаимодействия α_1 -фазы система переходит в двухфазное состояние $L + \text{III}$. Затем кристаллизация протекает по перитектической кривой K_2U_4 (рис. 7, горизонталь

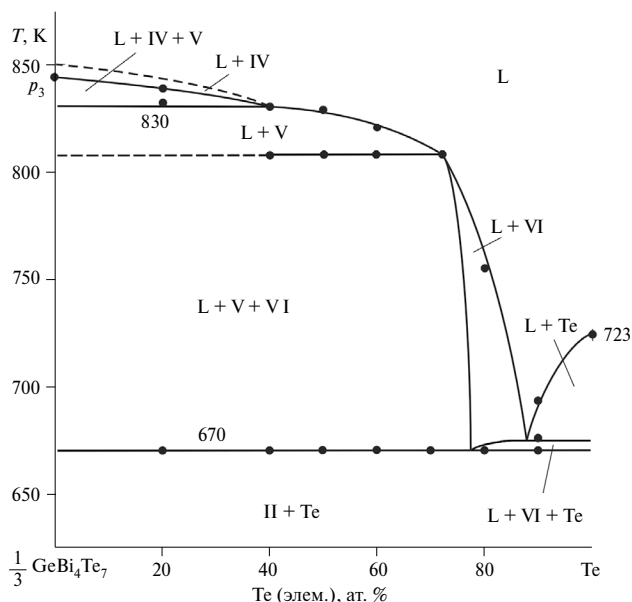


Рис. 9. Политермический разрез GeBi_4Te_7 –Te фазовой диаграммы системы GeTe – Bi_2Te_3 –Te.

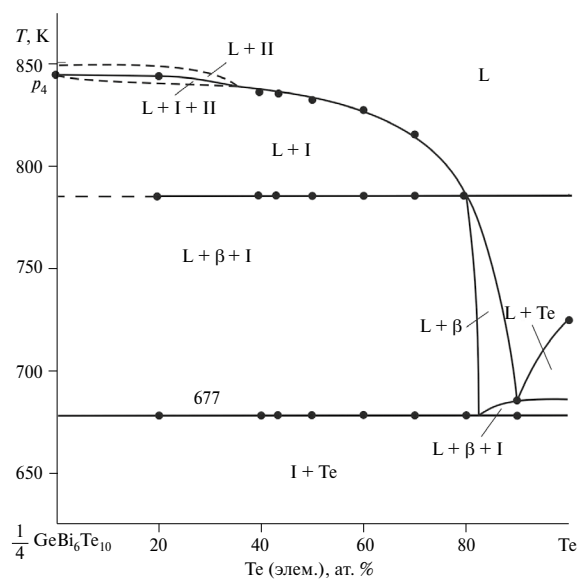


Рис. 10. Политермический разрез $\text{GeBi}_6\text{Te}_{10}$ –Te фазовой диаграммы системы GeTe – Bi_2Te_3 –Te.

при 720 K), в результате которой образуется трехфазная область $L + + \text{III} + \text{IV}$.

В богатой элементарным теллуром области после первичной кристаллизации теллура при ~660 K начинается моновариантный эвтектический процесс $L \leftrightarrow \text{IV} + \text{Te}$ (рис. 6, кривая U_3U_4). Кристаллизация по всему разрезу завершается при 653 K по нонвариантной переходной реакции U_4 и образуется двухфазная смесь $\text{IV} + \text{Te}$.

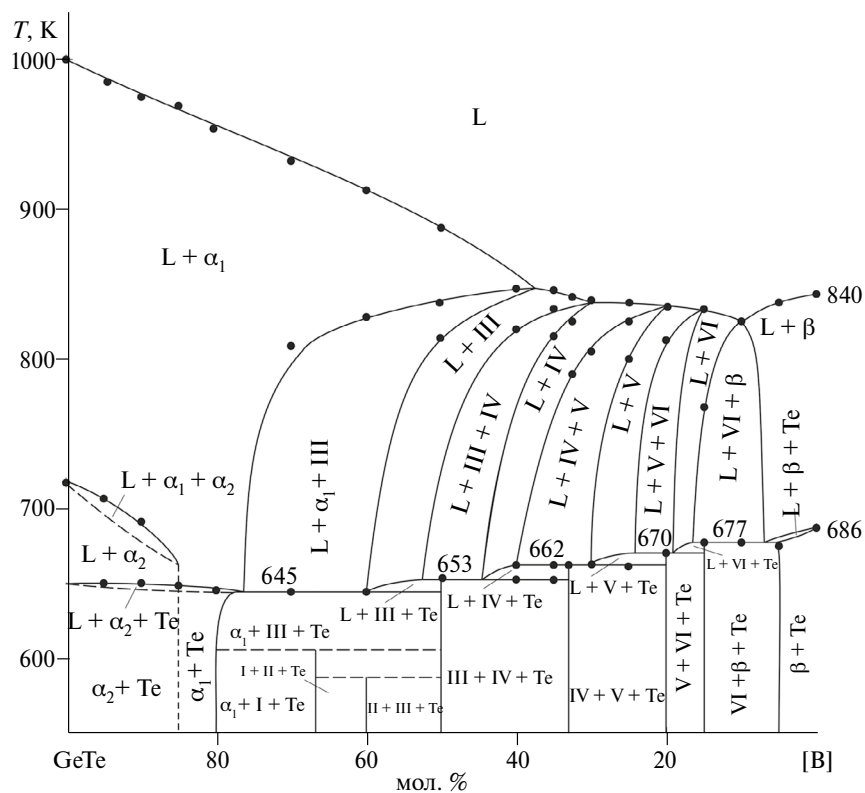


Рис. 11. Политермический разрез GeTe–[B] фазовой диаграммы системы GeTe–Bi₂Te₃–Te.

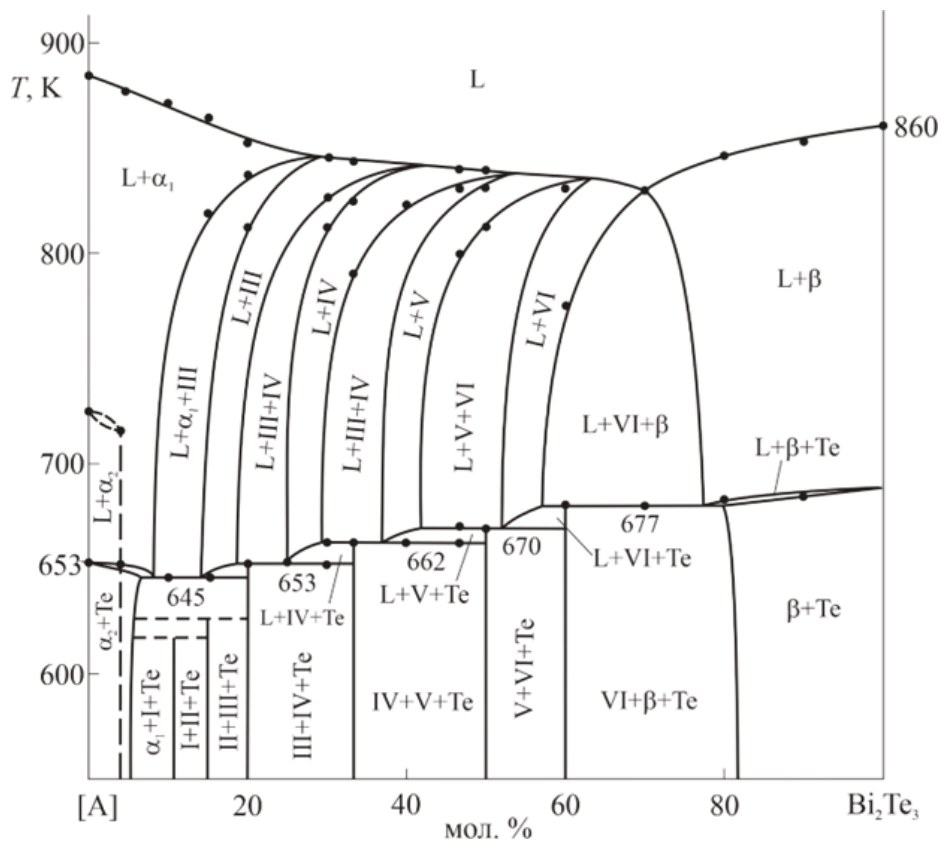


Рис. 12. Политермический разрез Bi₂Te₃–[A] фазовой диаграммы системы GeTe–Bi₂Te₃–Te.

Последовательность процессов кристаллизации по трем другим разрезам, соединяющим тройные соединения с элементарным теллуром (рис. 8–10), можно определить сопоставлением их с рис. 3, 6. Несмотря на то, что все они стабильны в субсолидусе, процессы кристаллизации имеют сложный многоступенчатый характер.

Разрез GeTe–[B] (рис. 11) пересекает поля первичной кристаллизации всех фаз, кроме элементарного теллура (рис. 6), а ниже солидуса проходят все фазовые области системы (рис. 3). Наибольшую протяженность имеет ликвидус α_1 -фазы. Области первичной кристаллизации других фаз разграничены с учетом рис. 6. Пары кривых, исходящих из точек 2–6 (рис. 11) и направленных в низкотемпературную область, отражают начало и конец моновариантных равновесий по кривым p_1K_1E (2), $p_2K_2U_4$ (3), $p_3K_3U_3$ (4), $p_4K_4U_2$ (5) и $p_1K_5U_1$ (6). Поля между указанными парами кривых отражают двухфазные равновесия $L + \text{III}$ (IV, V, VI) и $L + \beta$.

Указанные пары кривых моновариантных равновесий в интервале температур 645–677 К достигают кривые моновариантных равновесий, исходящих из эвтектических точек e_2 и e_3 боковых систем и образуют серию точек, соответствующих составам расплавов в равновесных переходных (U_1, U_2, U_3, U_4) и эвтектическом (E) равновесиях (рис. 6). Этим равновесиям на рис. 11 соответствует каскад горизонталей при 677, 670, 662, 653 и 645 К соответственно.

Разрез [A]–Bi₂Te₃ (рис. 12). Характер фазовых равновесий в этом разрезе качественно аналогичен таковому на рис. 11. Разница состоит лишь в температурно-концентрационных интервалах первичной кристаллизации фаз и моновариантных равновесий.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основании экспериментальных данных, полученных в ходе изучения тщательно гомогенизированных сплавов методами ДТА, РФА и СЭМ, установлена картина фазовых равновесий в области составов GeTe–Bi₂Te₃–Te системы Ge–Bi–Te. Построены диаграмма твердофазных равновесий при 300 К и проекция поверхности ликвидуса указанной подсистемы, а также ряд политермических сечений ее фазовой диаграммы. Определены поля первичной кристаллизации семи фаз, в том числе четырех теллуридов германия-висмута, установлены типы и координаты нон- и моновариантных равновесий. Показано, что моновариантные равновесия на кривых, исходящих из пертектических и эвтектической точек боковой системы GeTe–Bi₂Te₃, претерпевают трансформации в определенных

точках перехода. В области составов, богатых теллуром, в относительно узком температурном интервале кристаллизация протекает по каскаду нонвариантных переходных реакций, характеризующих совместную кристаллизацию двухфазных смесей III (IV, V, VI) + Te.

Данная работа завершает наши исследования по комплексному изучению фазовых равновесий и термодинамических свойств системы GeTe–Bi₂Te₃–Te, промежуточные фазы которой представляют значительный практический интерес как топологические изоляторы, термоэлектрики и материалы с фазовой памятью.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Работа выполнена при поддержке Азербайджанского фонда науки (грант № AEF-MCG-2022–1(42)-12/10/4-M-10).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Абрикосов Н.Х., Банкина В.Ф., Порецкая Л.В. и др. Полупроводниковые халькогениды и сплавы на их основе. М.: Наука, 1968. 616 с.
2. Шевельков А.В. // Успехи химии. 2008. Т. 77. № 1. С. 3. <https://doi.org/10.1070/RC2008v077n01ABEN003746>
3. Шелимова Л.Е., Карпинский О.Г., Кретова и др. // Неорганические материалы. 1993. Т. 29. № 1. С. 54.
4. Sootsman J.R., Chung D.Y., Kanatzidis M.G. // Angew. Chem. Int. Ed. 2009. V. 48. P. 8616. <https://doi.org/10.1002/anie.200900598>
5. Kuznetsov V.L., Kuznetsova L.A., Rowe D.M. // J. Phys. D: Appl. Phys. 2001. V. 34. P. 700. <https://doi.org/10.1088/0022-3727/34/5/306>
6. Ma W., Record M.-C., Tian J. et al. // Materials. 2021. V. 4. P. 4086. <https://doi.org/10.3390/ma14154086>
7. Xu B., Feng T., Li Z. et al. // Angew. Chem. Int. Ed. 2018. V. 57. P. 10938. <https://doi.org/10.1002/anie.201805890>
8. Yang X., Su X., Yan Y. et al. // J. Inorg. Mater. 2021. V. 36. P. 75. <http://dx.doi.org/10.15541/jim20200252>
9. Kihoi S.K., Shenoy U.S., Kahi J.N. // ACS Appl. Electron. Mater. 2023. V. 5. № 8. P. 4504. <https://doi.org/10.1021/acsaem.3c00685>
10. Kane C.L., Moore J.E. // Physics World. 2011. V. 24. P. 32.
11. Moore J.E. // Nature. 2010. V. 464. P. 194. <https://doi.org/10.1038/nature08916>

12. *Heremans J.P., Cava R.J., Samarth N.* // Nat. Rev. Mater. 2017. V. 2. P. 17049.
<https://doi.org/10.1038/natrevmats.2017.49>
13. *Politano A., Caputo M., Nappini S. et al.* // J. Phys. Chem. C. 2014. V. 118. P. 21517.
<https://doi.org/10.1021/jp506444f>
14. *Shvets I.A., Klimovskikh I.I., Aliev Z.S. et al.* // Phys. Rev. B: Condens. Matter. 2017. V. 96. P. 235124.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.96.235124>
15. *Hattori Y., Tokumoto Y., Edagawa K.* // Phys. Rev. Mater. 2017. V. 1. P. 074201.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevMaterials.1.074201>
16. *Pacile D., Eremin S.V., Caputo M. et al.* // Phys. Status Solidi: Rapid Res. Lett. 2018. P. 1800341.
<https://doi.org/10.1002/pssr.201800341>
17. *Shvets I.A., Klimovskikh I.I., Aliev Z.S. et al.* // Phys. Rev. B: Condens. Matter. 2019. V. 100. № 19. P. 195127.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.100.195127>
18. *Jahangirli Z.A., Alizade E.H., Aliev Z.S. et al.* // J. Vacuum Sci. Technol. B. 2019. V. 37. P. 062910.
<https://doi.org/10.1116/1.5122702>
19. *Wu Z., Liang G., Pang W.K. et al.* // Adv. Mater. 2019. V. 32. № 2. P. 1905632.
<https://doi.org/10.1002/adma.201905632>
20. *Klimovskikh I.I., Otrokov M.M., Estyunin D. et al.* // npj Quantum Mater. 2020. V. 5. P. 54.
<https://doi.org/10.1038/s41535-020-00255-9>
21. *Hattori Y., Tokumoto Y., Kimoto K. et al.* // Sci Rep. 2020. V. 10. P. 7957.
<https://doi.org/10.1038/s41598-020-64742-6>
22. *Tominaga J.* // MRS Bulletin. 2018. V. 43. P. 347.
<http://dx.doi.org/10.1557/mrs.2018.94>
23. *Jones R.O.* // Phys. Rev. B: Condens. Matter. 2020. V. 101. P. 024103.
<http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.101.024103>
24. *Cao T., Wang P., Simpson R.E. et al.* // Prog. Quant. Electron. 2020. V. 74. P. 100299.
<https://doi.org/10.1016/j.pquantelec.2020.100299>
25. *Wang D., Zhao L., Yu S. et al.* // Mater. Today. 2023. V. 68. P. 334.
<https://doi.org/10.1016/j.mattod.2023.08.001>
26. *Sun C.W., Youm M.S., Kim Y.T.* // J. Phys.: Condens. Matter. 2007. V. 19. P. 446004.
<https://doi.org/10.1088/0953-8984/19/44/446004>
27. *Cui Y., Zhang Y., Cheng Zh.* // Adv. Opt. Mater. 2023. V. 11. P. 2300481.
<https://doi.org/10.1002/adom.202300481>
28. *Gavdush A.A., Komandin G.A., Bukin V.V. et al.* // J. Appl. Phys. 2023. V. 134. P. 085103.
<https://doi.org/10.1063/5.0160772>
29. *West D.R.F.* Ternary Phase Diagrams in Materials Science. Boca Raton: CRC Press, 2019. 236 p.
30. *Babanly M.B., Chulkov E.V., Aliev Z.S. et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2017. V. 62. № 13. P. 1703.
<https://doi.org/10.1134/S0036023617130034>
31. *Babanly M.B., Yusibov Yu.A., Imamaliyeva S.Z. et al.* // J. Phase Equilib. Diff. 2024.
<https://doi.org/10.1007/s11669-024-01088-w>
32. *Abrikosov N.X., Danilova-Dobryakova G.T.* // Izv. Akad. Nauk SSSR. Neorg. Mater. 1965. № 1. P. 57.
33. *Abrikosov N.Kh., Danilova-Dobryakova G.T.* // Izv. Akad. Nauk SSSR. Neorg. Mater. 1970. V. 6. № 10. P. 1798.
34. *Рогачева У.И., Лантев С.А., Дудкин Л.Д. и др.* // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1986. Т. 22. № 11. С.1827.
35. *Skoropanov A.S., Valevsky B.L., Skums V.F. et al.* // Thermochim. Acta. 1985. V. 90. P. 331.
[https://doi.org/10.1016/0040-6031\(85\)87110-0](https://doi.org/10.1016/0040-6031(85)87110-0)
36. *Shelimova L.E., Karpinsky O.G., Kretova M.A., Avilov E.S.* // J. Alloys Compd. 1996. V. 243. № 1–2. P. 194.
[https://doi.org/10.1016/S0925-8388\(96\)02394-8](https://doi.org/10.1016/S0925-8388(96)02394-8)
37. *Kosyakov V.I., Shestakov V.A., Shelimova L.E. et al.* // Inorg. Mater. 2000. V. 36. № 3. P. 201.
<https://doi.org/10.1007/BF02757921>
38. *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.
39. *Shelimova L.E., Karpinskii O.G., Kosyakov V.I.* // J. Struct. Chem. 2000. V. 41. № 1. P. 81.
<https://doi.org/10.1007/BF02684732>
40. *Shelimova L.E., Karpinskii O.G., Zemskov V.S.* // Inorg. Mater. 2000. V. 36. № 3. P. 235.
<https://doi.org/10.1007/BF02757928>
41. *Шелимова Л.Е., Карпинский О.Г., Константинов П.П. и др.* // Неорган. материалы. 2004. Т. 40. № 5. P. 530.
42. *Seidzade A.E., Orujlu E.N., Doert T., Babanly M.B.* // J. Phase Equilib. Diff. 2021. V. 42. P. 373.
<https://doi.org/10.1007/s11669-021-00888-8>
43. *Gojayeve I.M., Babanly V.I., Aghazade A.I., Orujlu E.N.* // Azerbaijan Chem. J. 2022. № 2. P. 47.
<https://doi.org/10.32737/0005-2531-2022-2-47-53>
44. *Orujlu E.N., Seidzade A.E., Babanly D.M.* // J. Solid. State Chem. 2024. V. 330. P. 124494.
<https://doi.org/10.1016/j.jssc.2023.124494>
45. *Alakbarova T.M., Meyer H.-J., Orujlu E.N. et al.* // Phase Transit. 2021. V. 94. № 5. P. 366.
<https://doi.org/10.1080/01411594.2021.1937625>
46. *Alakbarova T.M., Meyer H.-J., Orujlu E.N. et al.* // Condens. Matter Interphases. 2022. V. 24. № 1. P. 11.
<https://doi.org/10.17308/kcmf.2022.24/9050>
47. *Alakbarova T.M., Orujlu E.N., Babanly D.M. et al.* // Phys. Chem. Solid State. 2022. V. 23. № 1. P. 25.
<https://doi.org/10.15330/pcss.23.1.25-33>
48. *Orujlu E.N., Babanly D.M., Alakbarova T.M. et al.* // J. Chem. Thermodyn. 2024 (accepted).
49. *Hasanova G.S., Aghazade A.I., Imamaliyeva S.Z. et al.* // JOM. 2021. V. 73. P.1511.
<https://doi.org/10.1007/s11837-021-04621-1>

50. Hasanova G.S., Aghazade A.I., Babanly D.M. et al. // J. Therm. Anal. Calorim. 2021.
<https://doi.org/10.1007/s10973-021-10975-0>
51. Bletskan D.I. // J. Ovonic Research. 2005. V. 1. № 5. P. 53.
52. Binary Alloy Phase Diagrams / Ed. Massalski T.B. Ohio: ASM International. Materials Park, 1990. V. 3. 3589 p.
53. Lutsyk V.I., Vorob'eva V.P., Shodorova S.Ya. // Russ. J. Phys. Chem. 2015. V. 89. P. 2331.
<https://doi.org/10.1134/S0036024415130245>
54. Lutsyk V.I., Vorob'eva V.P. // Russ. J. Phys. Chem. A. 2017. V. 91. P. 2593.
<https://doi.org/10.1134/S003602441713013>

GeTe–Bi₂Te₃–Te SYSTEM

E. N. Orujlu^a, T. M. Alakbarova^b, M. B. Babanly^{b, c, d, *}

^a*Azerbaijan State Oil and Industry University, Baku, AZ-1010 Azerbaijan*

^b*Baku State University Baku, AZ-1048 Azerbaijan*

^c*Institute of Catalysis and Inorganic Chemistry, Baku AZ-1143 Azerbaijan*

^d*Azerbaijan State University of Economics Baku, AZ-1001 Azerbaijan*

^{*}*e-mail: babanlymb@gmail.com*

Alloys of the GeTe–Bi₂Te₃–Te system, synthesized using a special technique that makes it possible to obtain them in a state as close as possible to equilibrium, have been studied using the methods of differential thermal and X-Ray diffraction analysis, as well as scanning electron microscopy. A solid-phase equilibria diagram, a projection of the liquidus surface, some polythermal sections and an isothermal section at 300 K of the phase diagram were constructed. The fields of primary crystallization of phases, types and coordinates of non- and monovariant equilibria are determined. It has been established that monovariant equilibria on curves emanating from the peritectic and eutectic points of the GeTe–Bi₂Te₃ boundary system undergo transformations at certain transition points. Near the tellurium corner of the concentration triangle, a cascade of invariant transition reactions has been identified, characterizing the joint crystallization of two-phase mixtures of telluride phases and elemental tellurium.

Keywords: germanium-bismuth tellurides, phase memory materials, topological insulator, phase diagram, tetradymite-like layered phases