

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА
И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 544.31:546.666'23

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СЕЛЕНИДОВ ВИСМУТА

© 2021 г. Г. С. Гасанова^a, А. И. Агазаде^b, Д. М. Бабанлы^{b,c}, Д. Б. Тагиев^b,
Ю. А. Юсибов^a, М. Б. Бабанлы^{b,d,*}

^a Гянджинский государственный университет, Гянджа, Азербайджан

^b Национальная академия наук Азербайджана, Институт катализа и неорганической химии, Баку, Азербайджан

^c Азербайджанский государственный университет нефти и промышленности, Азербайджано-французский университет (UFAZ), Баку, Азербайджан

^d Бакинский государственный университет, Баку, Азербайджан

*e-mail: Babanlymb@gmail.com

Поступила в редакцию 21.05.2020 г.

После доработки 28.07.2020 г.

Принята к публикации 10.08.2020 г.

Методом электродвижущих сил изучены термодинамические свойства системы Bi–Se в интервале составов 50–65 ат. % Se и температур 300–450 К. Рассчитаны относительные парциальные молярные функции висмута в сплавах, на основании которых получены взаимосогласованные комплексы значений стандартных свободной энергии Гиббса и энтальпии, а также стандартных энтропий для соединений Bi_2Se_3 , Bi_3Se_4 , Bi_8Se_9 , BiSe. Проведен сравнительный анализ полученных данных для Bi_2Se_3 с литературными, для других соединений термодинамические функции определены впервые.

Ключевые слова: селениды висмута, термодинамические функции, метод ЭДС, ионная жидкость

DOI: 10.31857/S0044453721050137

Селениды висмута с тетрадимитоподобной слоистой структурой являются ценными функциональными материалами. Эти соединения, особенно Bi_2Se_3 , твердые растворы, допированные фазы и композиты на его основе интенсивно изучаются как термоэлектрические материалы [1–4]. Кроме того, уникальные оптические свойства делают их перспективными для применения в широкополосной оптоэлектронике в качестве фотодетекторов [5–7]. После открытия топологических изоляторов (ТИ) [8, 9] было показано, что указанные фазы также проявляют свойства ТИ [10–15] и чрезвычайно перспективны для разнообразных приложений, начиная от спинтроники и квантовых расчетов и кончая медициной и системами безопасности [16–19].

В отличие от Bi_2Se_3 функциональные свойства соединений гомологического ряда $n\text{Bi}_2 \cdot m\text{Bi}_2\text{Se}_3$ изучены крайне недостаточно. По нашему мнению, это связано с тем, что все указанные соединения плавятся с разложением, имеют близкие температуры перитектики и очень узкие области первичной кристаллизации [20], что затрудняет получение их в гомогенном состоянии и в виде монокристаллов. Вообще, следует отметить, что различные варианты фазовой диаграммы системы Bi–Se [20–24], значительно отличаются по

числу промежуточных фаз и многие представители гомологического ряда не нашли отражение на них.

Термодинамические функции являются фундаментальными характеристиками веществ и, в совокупности с фазовыми диаграммами составляют основу синтеза и выращивания кристаллов, а также оптимизации условий разработки новых материалов на их основе [15, 25, 26]. Анализ научной литературы показывает, что из селенидов висмута только для Bi_2Se_3 определены термодинамические функции [27–38]. В ряде работ [39–41] приведены результаты моделирования и термодинамического анализа фазовой диаграммы системы Bi–Se, в частности, CALPHAD методом в приближении модели ассоциированного раствора. Однако в указанных работах соединения гомологического ряда $n\text{Bi}_2 \cdot m\text{Bi}_2\text{Se}_3$ не рассматриваются в качестве индивидуальных соединений.

В данной работе представлены результаты термодинамического исследования системы Bi–Se в области составов 50–65 ат. % Se методом электродвижущих сил (ЭДС).

Различные модификации метода ЭДС широко применяются для исследования бинарных и сложных халькогенидов металлов [42–46]. В высокотемпературных исследованиях в качестве электролита используются, как правило, эвтектические расплавы солей щелочных металлов [42,

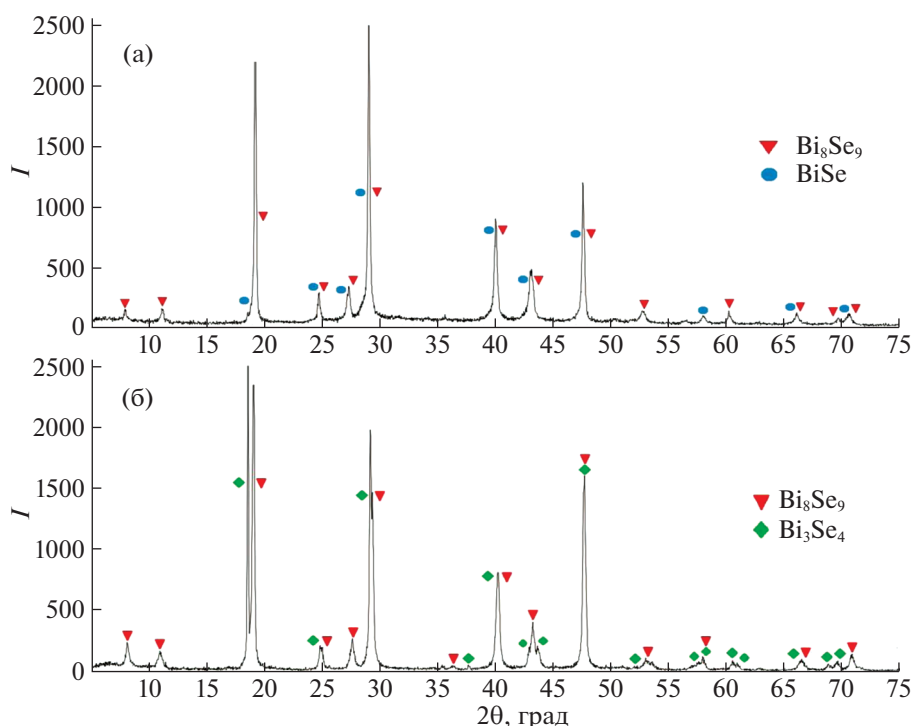
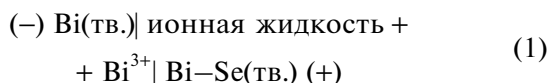


Рис. 1. Порошковые дифрактограммы сплавов системы Bi–Se с составами 51.5 (а) и 55 ат. % Se.

43]. При исследовании сульфидов и селенидов металлов, учитывая низкоплавкость элементарных серы и селена, возникает необходимость проведения измерений при более низких температурах (в субсолидусе соответствующей системы). Для этой цели наиболее подходящими электролитами оказались глицериновые растворы галогенидов щелочных и щелочноземельных металлов [31, 43–45, 47–50], впервые использованные при изучении амальгамных систем [51]. Нами показано, что при таких низкотемпературных измерениях в качестве электролита могут быть использованы также ионные жидкости [52, 53].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для исследования термодинамических свойств системы Bi–Se методом электродвижущих сил (ЭДС) были составлены концентрационные цепи типа



и измерены их ЭДС в интервале температур 300–450 К.

В качестве левого электрода был использован элементарный висмут, а в качестве правых электродов – равновесные сплавы с составами 50–65 ат. % Se. Сплавы – правые электроды были синтезированы путем сплавления элементарных

висмута и селена высокой степени чистоты в вакуумированных ($\sim 10^{-2}$ Па) кварцевых ампулах. После сплавления образцы закаляли вбрасыванием ампул в холодную воду от 1000 К с последующим отжигом при 750 К (1000 ч) и 400 К (20 ч). Фазовые составы сплавов контролировали методом рентгенофазового анализа (дифрактометр Bruker D8, $\text{CuK}\alpha$ -излучение). Установлено, что синтезированные сплавы соответствуют двухфазным смесям $\text{Bi}_2\text{Se}_3 + \text{Se}$, $\text{Bi}_3\text{Se}_4 + \text{Bi}_2\text{Se}_3$, $\text{Bi}_8\text{Se}_9 + \text{Bi}_3\text{Se}_4$ и $\text{BiSe} + \text{Bi}_8\text{Se}_9$. Отметим, что двухфазные области $\text{Bi}_8\text{Se}_9 + \text{Bi}_3\text{Se}_4$ и $\text{BiSe} + \text{Bi}_8\text{Se}_9$ не указаны на известной фазовой диаграмме системы Bi–Se [20] и их существование показано нами впервые. На рис. 1 представлены порошковые рентгенограммы сплавов составов 51.5 и 55 ат. % Se. Как видно, дифракционные картины этих образцов соответствуют двухфазным сплавам $\text{BiSe} + \text{Bi}_8\text{Se}_9$ (а) и $\text{Bi}_8\text{Se}_9 + \text{Bi}_3\text{Se}_4$ (б) соответственно. Отсутствие других фаз свидетельствует о максимальной близости состояния сплавов к равновесному.

В качестве электролита использовали ионную жидкость (формиат морфолина) с добавлением BiCl_3 . Для получения ионной жидкости использовали морфолин, муравьиную кислоту и безводный BiCl_3 , приобретенные у компании Alfa Aesar. Ионную жидкость получали в соответствии с методикой, приведенной в [54]: морфолин вливали в трехгорлую круглодонную колбу, погруженную в баню с водой со льдом и оснащенную обратным

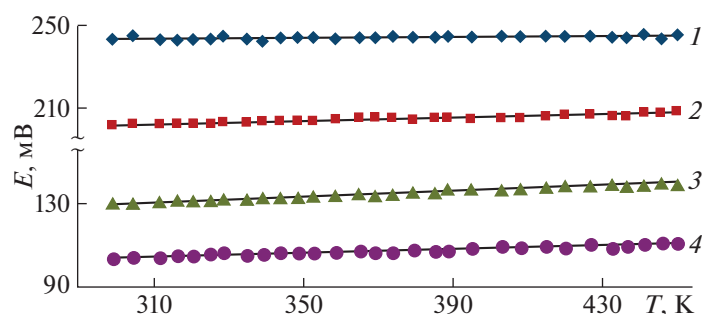


Рис. 2. Температурные зависимости ЭДС концентрационных цепей типа (1) для сплавов областей $\text{Bi}_2\text{Se}_3 + \text{Se}$ (1), $\text{Bi}_3\text{Se}_4 + \text{Bi}_2\text{Se}_3$ (2), $\text{Bi}_8\text{Se}_9 + \text{Bi}_3\text{Se}_4$ (3) и $\text{BiSe} + \text{Bi}_8\text{Se}_9$ (4).

холодильником, капельной воронкой для добавления кислоты, и термометр для контроля температуры. При интенсивном перемешивании по каплям медленно (60 мин) добавляли муравьиную кислоту. Учитывая экзотермичность этой реакции, температуру смеси поддерживали ниже 25°C , используя ледяную баню. Перемешивание продолжали в течение 4 ч. Остаточный амин или кислоту выпаривали при пониженном давлении (1–5 мм рт. ст.), а оставшуюся жидкость дополнительно сушили при 80°C при тех же условиях.

Сборка электрохимических цепей типа (1) и методика измерений ЭДС подробно описаны в [44, 52, 53].

Первые равновесные значения ЭДС были получены после выдерживания электрохимической ячейки при $\sim 350\text{ K}$ в течение 40–60 ч, последующие – через каждые 3–4 ч после установления определенной температуры. Равновесными считали те значения ЭДС, которые не отличались друг от друга при неоднократном измерении при данной температуре более, чем на 0.2 мВ, независимо от направления изменения температуры.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Измерения показали, что ЭДС цепей типа (1) имеют постоянные значения при данной температуре в каждом из двухфазных полей $\text{Bi}_2\text{Se}_3 + \text{Se}$, $\text{Bi}_3\text{Se}_4 + \text{Bi}_2\text{Se}_3$, $\text{Bi}_8\text{Se}_9 + \text{Bi}_3\text{Se}_4$ и $\text{BiSe} + \text{Bi}_8\text{Se}_9$ исследуемой системы и линейно зависят от температуры (рис. 2). Это подтверждает существование двухфазных полей на фазовой диаграмме и служит основой для использования результатов для термодинамических расчетов.

Полученные экспериментальные данные обработаны с помощью компьютерной программы “Microsoft Office Excel 2003” методом наименьших квадратов и получены линейные уравнения типа $E = a + bT$. Ход расчетов для гетерогенной области $\text{Bi}_3\text{Se}_4 + \text{Bi}_2\text{Se}_3$ приведен в табл. 1. Линейные уравнения, полученные в ходе расчетов, приведены в табл. 2 в рекомендованном в [43, 55] виде

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

В уравнении (2) a и b – коэффициенты, n – это число пар значений E и T ; \bar{T} – средняя температура, К; t – критерий Стьюдента, T – температура, К, δ_E^2 и δ_b^2 – дисперсии отдельных значений ЭДС и постоянной b . Учитывая, что количество экспериментальных точек $n = 30$, то при доверительном уровне 95%, то критерий Стьюдента в данном случае $t \leq 2$.

Из полученных уравнений (табл. 2) по известным соотношениям [43]

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

$$\overline{\Delta S}_{\text{Bi}} = zF \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_P = zFb, \quad (4)$$

$$\overline{\Delta H}_{\text{Bi}} = -zF \left[E + T \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_P \right] = -zFa \quad (5)$$

рассчитаны парциальные молярные свободная энергия Гиббса, энтальпия и энтропия висмута в сплавах (табл. 3).

Эти парциальные молярные величины являются термодинамическими функциями следующих реакций потенциалообразования (состояние веществ – кристаллическое) [43, 44]:



Из выражений (6)–(9) по соотношениям :

$$\Delta_f Z^0(\text{Bi}_2\text{Se}_3) = 2\overline{\Delta Z}_{\text{Bi}}, \quad (10)$$

$$\Delta_f Z^0(\text{Bi}_3\text{Se}_4) = \frac{1}{3}\overline{\Delta Z}_{\text{Bi}} + \frac{4}{3}\Delta_f Z^0(\text{Bi}_2\text{Se}_3), \quad (11)$$

$$\Delta_f Z^0(\text{Bi}_8\text{Se}_9) = 1.25\overline{\Delta Z}_{\text{Bi}} + 2.25\Delta_f Z^0(\text{Bi}_3\text{Se}_4), \quad (12)$$

Таблица 1. Результаты компьютерной обработки результатов измерений ЭДС для образцов из двухфазной области $\text{Bi}_3\text{Se}_4 + \text{Bi}_2\text{Se}_3$ системы Bi–Se

T_i , К	E_i , мВ	$T_i - \bar{T}$	$E_i(T_i - \bar{T})$	$(T_i - \bar{T})^2$	\bar{E}	$E_i - \bar{E}$	$(E_i - \bar{E})^2$
299.3	201.52	-74.23	-14958.83	5510.09	202.01	-0.49	0.24
304.8	202.44	-68.73	-13913.70	4723.81	202.23	0.21	0.04
311.7	202.39	-61.83	-12513.77	3822.95	202.50	-0.11	0.01
316.2	202.87	-57.33	-11630.54	3286.73	202.68	0.19	0.04
320.6	202.82	-52.93	-10735.26	2801.58	202.85	-0.03	0.00
325.1	202.86	-48.43	-9824.51	2345.46	203.02	-0.16	0.03
328.6	202.91	-44.93	-9116.75	2018.70	203.16	-0.25	0.06
334.8	203.08	-38.73	-7865.29	1500.01	203.40	-0.32	0.10
339.2	203.94	-34.33	-7001.26	1178.55	203.58	0.36	0.13
343.5	203.96	-30.03	-6124.92	901.80	203.74	0.22	0.05
348.4	203.75	-25.13	-5120.24	631.52	203.94	-0.19	0.03
352.5	203.92	-21.03	-4288.44	442.26	204.10	-0.18	0.03
358.2	205.05	-15.33	-3143.42	235.01	204.32	0.73	0.53
364.7	205.22	-8.83	-1812.09	77.97	204.57	0.65	0.42
368.8	205.4	-4.73	-971.54	22.37	204.73	0.67	0.44
373.4	205.24	-0.13	-26.68	0.02	204.91	0.33	0.11
379.1	204.96	5.57	1141.63	31.02	205.14	-0.18	0.03
384.6	205.31	11.07	2272.78	122.54	205.35	-0.04	0.00
388.2	205.33	14.67	3012.19	215.21	205.49	-0.16	0.03
394.3	204.98	20.77	4257.43	431.39	205.73	-0.75	0.56
402.4	205.82	28.87	5942.02	833.48	206.05	-0.23	0.05
407.5	205.75	33.97	6989.33	1153.96	206.25	-0.50	0.25
414.1	206.42	40.57	8374.46	1645.92	206.51	-0.09	0.01
419.2	206.83	45.67	9445.93	2085.75	206.71	0.12	0.02
425.8	207.28	52.27	10834.53	2732.15	206.96	0.32	0.10
431.6	206.61	58.07	11997.84	3372.12	207.19	-0.58	0.34
435.5	206.66	61.97	12806.72	3840.28	207.34	-0.68	0.47
440.3	208.33	66.77	13910.19	4458.23	207.53	0.80	0.64
444.7	207.55	71.17	14771.33	5065.17	207.70	-0.15	0.02
448.8	208.36	75.27	15683.26	5665.57	207.86	0.50	0.25
(373.53)	(204.9187)						

Примечание. В скобках приведены средние значения.

Таблица 2. Температурные зависимости ЭДС концентрационных цепей типа (1) для сплавов системы Bi–Se в интервале температур 300–450 К

№	Фазовая область	a	b	S_E^2	$S_b^2 \times 10^6$	\bar{T}
1	$\text{Bi}_2\text{Se}_3 + \text{Se}$	241.08	0.0082	0.33	5.4	373.53
2	$\text{Bi}_3\text{Se}_4 + \text{Bi}_2\text{Se}_3$	190.31	0.0391	0.18	2.9	373.53
3	$\text{Bi}_8\text{Se}_9 + \text{Bi}_3\text{Se}_4$	111.08	0.0633	0.17	2.8	373.53
4	$\text{BiSe} + \text{Bi}_8\text{Se}_9$	90.19	0.0452	0.24	4.2	374.92

Таблица 3. Парциальные термодинамические функции висмута в сплавах системы Bi–Se при 298 К

Фазовая область	$-\overline{\Delta G}_{\text{Bi}}$	$-\overline{\Delta H}_{\text{Bi}}$	$\overline{\Delta S}_{\text{Bi}}$, Дж моль ⁻¹ К ⁻¹
	кДж моль ⁻¹		
Bi ₂ Se ₃ + Se	70.50 ± 0.08	69.78 ± 0.33	2.41 ± 0.87
Bi ₃ Se ₄ + Bi ₂ Se ₃	58.46 ± 0.06	55.09 ± 0.25	11.32 ± 0.66
Bi ₈ Se ₉ + Bi ₃ Se ₄	37.61 ± 0.06	32.15 ± 0.24	18.32 ± 0.65
BiSe + Bi ₈ Se ₉	30.01 ± 0.07	26.11 ± 0.30	13.08 ± 0.79

Таблица 4. Интегральные термодинамические функции селенидов висмута

Соединение	$-\Delta_f G^0(298 \text{ К})$	$-\Delta_f H^0(298 \text{ К})$	$S^0(298 \text{ К})$	Источник, метод
	кДж моль ⁻¹		Дж моль ⁻¹ К ⁻¹	
Bi ₂ Se ₃	141.0 ± 0.2	139.6 ± 0.7	245.1 ± 4.3	Наст. раб., ЭДС
	141.1 ± 1.1	142.5 ± 2.0		[31], ЭДС
	143.6 ± 0.4	145.0 ± 4.0		[32], ЭДС
	151.6 ± 2.0	153.5 ± 6.5		[33], ЭДС
		140.2 ± 0.7		[34], калориметр.
		135.5 ± 6.0		[35], калориметр.
		155.0 ± 10		[36], калориметр.
		152.5		[37], калориметр.
	142.0 ± 6.0	[38], тензиметрия		
	140.2 ± 3	240 ± 8	[27–30], рекоменд.	
Bi ₃ Se ₄	207.5 ± 0.3	204.5 ± 1.1	349.5 ± 6.1	Наст. раб., ЭДС
Bi ₈ Se ₉	513.9 ± 0.8	500.3 ± 2.9	880.2 ± 15.3	»
BiSe	60.4 ± 0.1	58.5 ± 0.4	105.6 ± 1.8	»

$$\Delta_f Z^0(\text{BiSe}) = \frac{1}{9} \overline{\Delta Z}_{\text{Bi}} + \frac{1}{9} \Delta_f Z^0(\text{Bi}_8\text{Se}_9) \quad (13)$$

рассчитаны стандартные свободная энергия Гиббса образования и энтальпия образования, а по (14)–(17)

$$S^0(\text{Bi}_2\text{Se}_3) = 2\overline{\Delta S}_{\text{Bi}} + 2S^0(\text{Bi}) + 3S^0(\text{Te}), \quad (14)$$

$$S^0(\text{Bi}_3\text{Se}_4) = \frac{1}{3} \overline{\Delta S}_{\text{Bi}} + \frac{1}{3} S^0(\text{Bi}) + \frac{4}{3} S^0(\text{Bi}_2\text{Se}_3), \quad (15)$$

$$S^0(\text{Bi}_8\text{Se}_9) = 1.25 \overline{\Delta S}_{\text{Bi}} + 1.25 S^0(\text{Bi}) + 2.25 S^0(\text{Bi}_3\text{Se}_4), \quad (16)$$

$$S^0(\text{Bi}_8\text{Se}_9) = \frac{1}{9} \overline{\Delta S}_{\text{Bi}} + \frac{1}{9} S^0(\text{Bi}) + \frac{1}{9} S^0(\text{Bi}_8\text{Se}_9) \quad (17)$$

стандартные энтропии селенидов висмута. Полученные данные приведены в табл. 4. При расчетах использовали данные [28] по стандартной энтропии висмута (56.7 ± 0.5 Дж моль⁻¹ К⁻¹) и селена (42.1 ± 0.2 Дж моль⁻¹ К⁻¹). Погрешности находили методом накопления ошибок.

В табл. 4, помимо результатов, полученных нами, приведены также литературные данные. Как видно, стандартные энтальпии образования Bi₂Se₃, определенные различными экспериментальными методами, находятся в соответствии в пределах погрешности. Эти данные можно объединить в 2 группы: по данным работ [33, 36, 37], $\Delta_f H^0 = -153 \pm 10$ кДж моль⁻¹, по данным же [31, 32, 34, 35, 38] и настоящей работы $\Delta_f H^0 = -140 \pm 5$ кДж моль⁻¹. По нашему мнению, предпочтнее следует отдать данным последней группы, которые также рекомендуются практически всеми справочными изданиями и банками данных [27–30] (табл. 4). Значения стандартной свободной энергии Гиббса образования, определенные из данных измерений ЭДС концентрационных цепей относительно висмутового электрода в интервале температур 300–450 К ([31, 32] и наст. работа) хорошо согласуются между собой. Данные, полученные этим же методом при более высоких температурах (555–583 К) [33] на 8–10 кДж выше. Следует отметить, что расчет $\Delta_f G^0$ из значений

$\Delta_f H^0$ и S_0 , рекомендованных в фундаментальных справочниках, дает величину порядка 140 кДж, что практически совпадает с данными, полученными низкотемпературными измерениями ЭДС. Термодинамические функции соединений Bi_3Se_4 , Bi_8Se_9 и BiSe определены нами впервые.

Таким образом, измерением ЭДС концентрационных относительно висмутового электрода цепей с ионной жидкостью в качестве электролита нами изучена система $\text{Bi}-\text{Se}$ в интервале составов 50–65 ат. % Se и температур 300–450 К. Из данных измерений ЭДС рассчитаны относительные парциальные молярные функции висмута в сплавах, стандартные свободная энергия Гиббса образования и энтальпия образования, а также стандартные энтропии соединений Bi_2Se_3 , Bi_3Se_4 , Bi_8Se_9 и BiSe . Полученные результаты для Bi_2Se_3 дополняют и уточняют имеющиеся литературные данные, а для других соединений определены впервые. Представленный нами комплекс данных характеризуется как внутренней взаимосогласованностью значений термодинамических функций для каждого соединения, так и для системы в целом.

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/QQM/Elm-Tehsil-1-2016-1(26)-71/01/4-M-33.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Rowe D.M.* Thermoelectrics Handbook: Macro to Nano. CRC Press, Taylor & Francis Group: Boca Raton, FL, USA, 2006, 1008 p.
2. *Шевельков А.В.* // Успехи химии. 2008. Т. 77. № 1. С. 3.
3. *Tumelero M.A., Martins M.B., Souza P.B. et al.* // Electrochimica Acta. 2019. V. 300. P. 357.
4. *Adam A.M., Elshafaie A., Abd El-Moez A. M. et al.* // Materials Research Express. 2018. V. 5. № 3.
5. *Adam A.M., Lilov E., Ibrahim E.M.M. et al.* // J. of Materials Processing Technology. 2019. V. 264. P. 76.
6. *Wang O., Xinghua W., Leiming W. and Yuanjiang X.* // AIP Advances. 2019. V. 9. P. 025022.
7. *Abdullahi L., Shaari A., Ahmed R., Jarkoni N.* // Physics Letters A. 2017. V. 381. № 35. P. 2993.
8. *Moore J.E.* // Nature. 2010. V. 464. P. 194.
9. *Kane C.L. and Moore J.E.* // Physics World. 2011. V. 24. P. 32.
10. *Politano A., Silkin V.M., Nechaev I.A. et al.* // Phys. Rev. Lett. 2015. V. 115. P. 216802(5).
11. *Flammini R., Colonna S., Hogan C. et al.* // Nanotechnology. 2018. V. 29. № 6. P. 065704.
12. *Hogan C., Holtgrewe K., Ronci F. et al.* ACS Nano. 2019. V. 13. № 9. P. 10481.
13. *Mamedov N.T., Alizade E.H., Jahangirli Z.A. et al.* // J. of Vacuum Science and Technology B. 2019. V. 37. P. 062602(6).
14. *Politano A., Caputo M., Nappini S. et al.* // J. Phys. Chem. C. 2014. V. 118. P. 21517.
15. *Hua Wang Zh., Xuan P A Gao and Zhi-Dong Zhang* // Chinese Physics B. 2018. V. 27. № 10. P. 107901(9).
16. *Babanly M.B., Chulkov E.V., Aliev Z. S. et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2017. V. 62. № 13. P. 1703.
17. *Yonezawa S.* // Condens. Matter. 2019. V. 4. № 1. P. 2.
18. *Walsh L.A., Christopher M.S., Barton A.T. et al.* // J. Phys. Chem. 2017. P. 121.
19. *Viti L., Coquillat D., Politano A. et al.* // Nano Letters. 2016. V. 16. P. 80.
20. Binary Alloy Phase Diagrams / Ed.by T.B. Massalski. ASM International, Materials Park. Ohio. 1990. V. 3. 3589 p.
21. *Хансен М., Андерко К.* Структуры двойных сплавов, Т. 1, 2. М.: Металлургиздат, 1962. 1488 с.
22. *Okamoto H.* Desk Handbook: Phase Diagrams for Binary Alloys. ASM International. 2010. 855 p.
23. Диаграммы состояния двойных металлических систем. Справочник / Под ред. Р.П. Лякишева М.: Машиностроение. Т. 1. 1996. 992 с.; Т. 2. 1997. 1024 с. Т. 3. 2001. 872 с.
24. *Абрикосов Н.Х., Банкаина В.Ф., Порецкая Л.В. и др.* Полупроводниковые халькогениды и сплавы на их основе. М.: Наука, 1975. 220 с.
25. *Воронин Г.Ф., Герасимов Я.И.* Роль химической термодинамики в развитии полупроводникового материаловедения. В кн.: Термодинамика и полупроводниковое материаловедение. М.: МИЭТ. 1980. С. 3.
26. *Babanly M.B., Mashadiyeva L.F., Babanly D.M. et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2019. № 13. P. 1649.
27. *Barin I.* Thermochemical Data of Pure Substances. Third Edition. VCH. 2008.
28. База данных термических констант веществ. Электронная версия / Под ред. В.С. Юнгмана, 2006 г. <http://www.chem.msu.su/cgi-bin/tkv>.
29. *Kubaschewski O., Alcock C.B., Spenser P.J.* Materials Thermochemistry. Pergamon Press. 1993. 350 p.
30. *Герасимов Я.И., Крестовников А.Н., Горбов С.И.* Химическая термодинамика в цветной металлургии. Справочник. Т. 6. М.: Металлургия, 1974. 312 с.
31. *Васильев В.П., Сомов А.П., Никольская А.В., Герасимов Я.И.* // Журн. физ. химии. 1968. Т. 42. № 3. С. 675.
32. *Sidorko V.R., Goncharuk L.V. & Antonenko R.V.* // Powder Metallurgy and Metal Ceramics. 2008. V. 47. P. 234.
33. *Мелех Б.Т., Семенович С.А.* // Неорган. материалы. 1968. Т. 4. № 8. С. 1346.
34. *Howlett B.W., Misra S., Bever M.B.* // Trans. Metall. Soc. AIME. 1964. 230. № 10. P. 1367.
35. *Столярова Т.А., Гаврлов Н.М., Некрасов И.Я.* // Геохимия. 1990. Т. 9. № 9. С. 1368.

36. Bros H., Castanet R., Kehiaian H.V. // High Temp. High Pressures. 1976. V. 8. № 3. P. 271.
37. Андреева Л.А., Кудрявцев А.А. // Тр. МХТИ им. Д.И. Менделеева. 1965. Т. 49. С. 25.
38. Бончева-Младенова З., Пашилкин А.С., Новоселова А.В. // Неорган. материалы. 1968. Т. 4. № 7. С. 1027.
39. Yang C., Yajun L., Maoyou Ch. et al. // J. Alloys Compd. 2014. V. 617. P. 423.
40. Антипов А.В., Рудный Е.Б., Доброхотова Ж.В. // Неорган. материалы. 2001. Т. 7. С. 126.
41. Глазов В.М., Павлова Л.М., Гаев В.С. // Журн. неорган. химии. 1984. Т. 29. № 4. С. 1079.
42. Вагнер К. Термодинамика сплавов. М.: Metallurgizdat, 1957. С. 179.
43. Морачевский А.Г., Воронин Г.Ф., Гейдерих В.А., Куценко И.Б. Электрохимические методы исследования в термодинамике металлических систем ИЦК. М.: Академкнига, 2003. 334 с.
44. Бабанлы М.Б., Юсубов Ю.А. Электрохимические методы в термодинамике неорганических систем. Баку, ЭЛМ. 2011. 306 с.
45. Vassiliev V., Gong W. Electrochemical Cells – New Advances in Fundamental Researches and Applications. Ed. Yan Shao, IntechOpen, 2012. P. 71–102.
46. Babanly M.B., Yusibov Y.A., Babanly N.B. / Electromotive Force and Measurement in Several Systems. Ed. S. Kara. Intechweb. Org. 2011. P. 57.
47. Имамалиева С.З., Бабанлы Д.М., Гасанлы Т.М. и др. // Журн. физ. химии. 2018. Т. 92. № 11. С. 1684. <https://doi.org/10.1134/S0036024418110158>
48. Бабанлы Д.М., Велиева Г.М., Имамалиева С.З. // Там же. 2017. V. 91. № 7. С. 1098–1101. <https://doi.org/10.1134/S0036024417070044>
49. Jafarov Y.I., Ismaylova S.A., Aliev Z.S. // CALPHAD. 2016. V. 55. P. 231–237.
50. Бабанлы Д.М., Машадиева Л.Ф., Бабанлы М.Б. // Неорган. материалы. 2017. V. 53. № 5. С. 524.
51. Козин Л.Ф., Нигметова Р.Ш. // Журн. неорган. химии. 1963. Т. 8. № 11. С. 2556.
52. Aliev Z.S., Musayeva S.S., Imamaliyeva S.Z. // J. Therm. Anal. Calorim. 2018. V. 133. № 2. P. 1115.
53. Imamaliyeva S.Z., Musayeva S.S., Babanly D.M. et al. // Thermochim. Acta. 2019. V. 679. P. 178319 (6).
54. Brigouleix C., Anouti M., Jacquemin J. // J. Phys. Chem. B. 2010. V. 114. № 5. P. 1757.
55. Корнилов А.Н., Степина Л.Б., Соколов В.А. // Журн. физ. химии. 1972. Т. 46. № 11. С. 2974.