

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ  
НЕОРГАНИЧЕСКИХ СИСТЕМ

УДК 544.31:546.6'24

КВАЗИТРОЙНАЯ СИСТЕМА  $\text{Bi}_2\text{S}_3\text{--Bi}_2\text{Te}_3\text{--BiI}_3$

© 2021 г. Э. Дж. Ахмедов<sup>a</sup>, З. С. Алиев<sup>b</sup>, Д. М. Бабанлы<sup>b, c</sup>, С. З. Имамалиева<sup>a</sup>,  
В. А. Гасымов<sup>a</sup>, М. Б. Бабанлы<sup>a, \*</sup>

<sup>a</sup>Институт катализа и неорганической химии НАН Азербайджана,  
пр-т Г. Джавида, 113, Баку, Аз-1143 Азербайджан

<sup>b</sup>Азербайджанский государственный университет нефти и промышленности,  
пр-т Азадлыг, 16/21, Баку, Аз-1010 Азербайджан

<sup>c</sup>Азербайджано-французский университет,  
ул. Низами 183, Баку, Аз-1010 Азербайджан

\*e-mail: babanlymb@gmail.com

Поступила в редакцию 09.10.2020 г.

После доработки 24.11.2020 г.

Принята к публикации 30.11.2020 г.

Методами дифференциального термического и рентгенофазового анализа, а также сканирующей электронной микроскопии изучены фазовые равновесия в квазитройной системе  $\text{Bi}_2\text{S}_3\text{--Bi}_2\text{Te}_3\text{--BiI}_3$ . Построены изотермические сечения при 300, 750, 800 и 850 К, некоторые политермические разрезы, а также проекция поверхности ликвидуса. Определены поля первичной кристаллизации и области гомогенности фаз, а также типы и координаты нон- и моновариантных равновесий. Показано, что система характеризуется образованием ограниченных областей твердых растворов на основе сульфида и теллурида висмута, а также тройных соединений  $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{S}$ ,  $\text{BiSI}$  и  $\text{BiTeI}$ .

**Ключевые слова:** халькогениды висмута, халькоиодиды висмута, фазовая диаграмма, твердые растворы, поверхность ликвидуса

**DOI:** 10.31857/S0044457X21040024

ВВЕДЕНИЕ

Халькогалогениды элементов подгруппы мышьяка находятся в центре внимания исследователей с середины прошлого века как ценные сегнетоэлектрические, термоэлектрические, фотовольтаические, магнитные и оптические материалы [1–8]. В последние годы установлено, что теллуругалогениды висмута и фазы на их основе проявляют также свойства топологического изолятора и демонстрируют 3D спиновое расщепление Рашбы, что открывает возможности их использования при разработке спиновых электронных устройств [9–15].

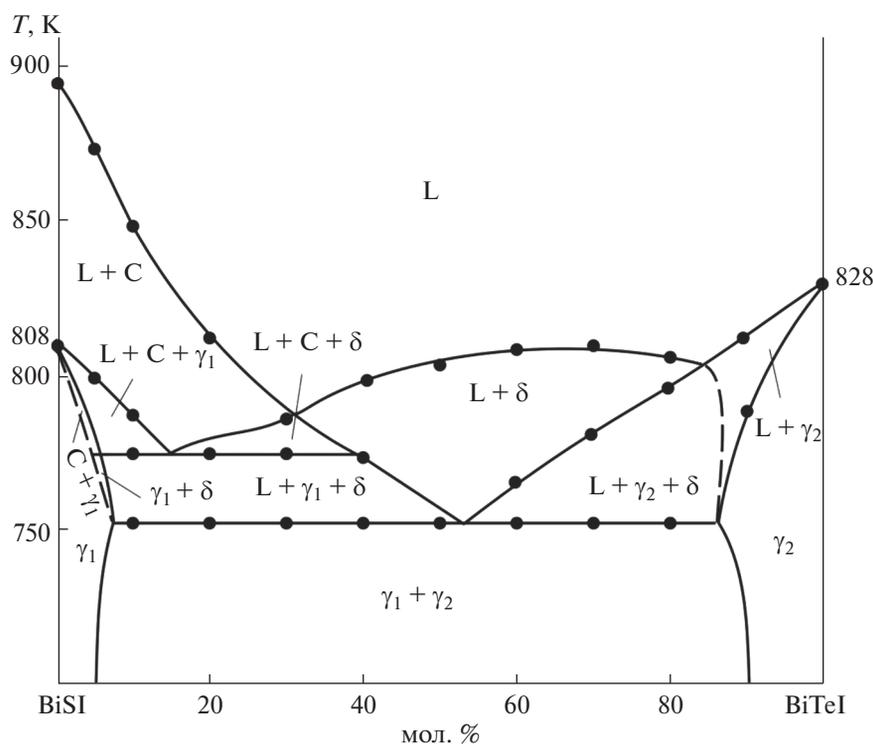
Разработка физико-химических основ направленного синтеза новых многокомпонентных соединений и фаз переменного состава связана с фундаментальными исследованиями в области фазовых равновесий и термодинамических свойств соответствующих систем [16–19].

В работах [20–24] нами проведены подобные комплексные исследования тройных систем типа  $\text{B}^{\text{V}}\text{--X--I}$  ( $\text{B}^{\text{V}} = \text{As}, \text{Sb}, \text{Bi}$ ;  $\text{X} = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$ ), построены их полные фазовые диаграммы, определены термодинамические функции промежуточных фаз. Для получения твердых растворов на основе соединений типа  $\text{B}^{\text{V}}\text{XI}$  целесообразно изучить фазовые рав-

новесия в квазитройных  $\text{B}_2^{\text{V}}\text{X}_3\text{--B}_2^{\text{V}}\text{X}'_3\text{--B}^{\text{V}}\text{I}_3$  ( $\text{X}$  и  $\text{X}'$  – два разных халькогена) и взаимных  $\text{Sb}_2\text{X}_3 + 2\text{BiI}_3 \leftrightarrow \text{Bi}_2\text{X}_3 + 2\text{SbI}_3$  системах. В [25] нами приведены данные по фазовым равновесиям в системе  $\text{Bi}_2\text{Se}_3\text{--Bi}_2\text{Te}_3\text{--BiI}_3$ . В работе [26] представлен политермический разрез  $\text{BiSI--BiTeI}$  фазовой диаграммы системы  $\text{Bi}_2\text{S}_3\text{--Bi}_2\text{Te}_3\text{--BiI}_3$  (рис. 1). Установлено, что этот разрез в целом неквазибинарный в силу инконгруэнтного характера плавления  $\text{BiSI}$ , но стабильный ниже солидуса и характеризуется образованием ограниченных областей гомогенности на основе исходных соединений.

В настоящей работе представлена полная фазовая диаграмма квазитройной системы  $\text{Bi}_2\text{S}_3\text{--Bi}_2\text{Te}_3\text{--BiI}_3$  (А).

Исходные бинарные соединения системы А являются ценными функциональными материалами, как и вышеуказанные тройные. Соединения  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  и  $\text{BiI}_3$ , благодаря уникальным оптическим свойствам, могут быть использованы в оптических транзисторах, широкополосных фотодетекторах и других фотоэлектрических приложениях [27–31], а известный термоэлектрик  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  проявляет также свойства топологического изолятора [32–35] и


 Рис. 1. Фазовая диаграмма системы  $\text{BiTeI--BiSI}$  [30].

чрезвычайно перспективен для разнообразных приложений, начиная от спинтроники и квантовых расчетов и кончая медициной и системами безопасности [36–38].

**Таблица 1.** Кристаллографические данные бинарных и тройных соединений системы  $\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{--BiI}_3\text{--Bi}_2\text{S}_3$ 

Соединение	Сингония, пр. гр., параметры, Å	Источник
$\text{Bi}_2\text{S}_3$	Орторомбическая, $Pbnm$ , $a = 11.150, b = 11.300, c = 3.981$	[49]
$\text{Bi}_2\text{Te}_3$	Гексагональная, $R3m$ , $a = 4.3849, c = 30.4971$	[48]
$\text{BiI}_3$	Тригональная, $R\bar{3}$ , $a = 7.535,$ $c = 20.703$	[47]
$\text{BiSI}$	Орторомбическая, $Pnma$ , $a = 8.529, b = 4.172, c = 10.177$	[46]
$\text{Bi}_{19}\text{S}_{27}\text{I}_3$	Гексагональная, $6_3/m$ , $a = 15.640, c = 4.029(2)$	[50]
$\text{BiTeI}$	Тригональная, $P3m1$ , $a = 4.3392(1), c = 6.854(1)$	[45]
$\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{S}$	Гексагональная, $R3m$ , $a = 4.326, c = 30.07$	[44, 51]

Соединения  $\text{BiI}_3$ ,  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  и  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  плавятся конгруэнтно при 681, 859 и 1048 К соответственно [39]. Их кристаллографические свойства приведены в работах [40–47] (табл. 1).

Граничные квазибинарные составляющие системы **A** подробно изучены. Согласно [47, 48], в системе  $\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{--BiI}_3$  образуется фаза переменного состава, область гомогенности которой включает минерал тетрадимит  $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{S}$ . Это соединение плавится конгруэнтно при 898 К и имеет ромбоэдрическую структуру. Фазовая диаграмма системы  $\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{--BiI}_3$  характеризуется образованием тройного соединения  $\text{BiTeI}$  с конгруэнтным плавлением при 828 К [24, 49, 50] и тригональной структурой. По данным [24, 51], существуют также теллуриодиды висмута состава  $\text{Bi}_2\text{TeI}$  и  $\text{Bi}_4\text{TeI}_{1.25}$ . В системе  $\text{Bi}_2\text{S}_3\text{--BiI}_3$  образуются два тройных соединения:  $\text{BiSI}$  и  $\text{Bi}_{19}\text{S}_{27}\text{I}_3$ , которые плавятся с разложением по перитектическим реакциям при 808 и 990 К соответственно [22, 52]. Соединение  $\text{BiSI}$  кристаллизуется в орторомбической структуре, а  $\text{Bi}_{19}\text{S}_{27}\text{I}_3$  имеет гексагональную решетку. Типы и параметры кристаллических решеток всех указанных тройных соединений приведены в табл. 1.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

**Синтез.** Исходные соединения  $\text{Bi}_2\text{S}_3$ ,  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ ,  $\text{BiI}_3$ ,  $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{S}$ ,  $\text{BiTeI}$  и  $\text{BiSI}$  были синтезированы сплавлением высокочистых (не менее 99.999 ат. %) элементарных компонентов в условиях вакуума ( $\sim 10^{-2}$  Па) при температурах на 30–50 К выше их температур плавления. Учитывая высокое давление паров элементарного иода и серы, иод- и серосодержащие соединения синтезировали в двухзонной печи. Температура “горячей” зоны была на 30–50 К выше температуры плавления синтезируемого соединения, а температура “холодной” зоны составляла 400 и 650 К (соответственно ниже температуры кипения иода и серы [53, 54]). Учитывая инконгруэнтный характер плавления соединения  $\text{BiSI}$ , после сплавления для его полной гомогенизации литой сплав отжигали при 750 К в течение 300 ч.

Индивидуальность всех синтезированных соединений контролировали методами ДТА и РФА, результаты которых находились в соответствии с литературными данными [22, 24, 39, 47] (табл. 1).

Сплавлением синтезированных соединений в различных соотношениях в вакуумированных кварцевых ампулах были получены две серии образцов различного состава (каждый по 0.5 г). После сплавления образцы подсистемы  $\text{Bi}_2\text{S}_3\text{—BiSI—BiTeI—Bi}_2\text{Te}_3$  подвергали термообработке при 700 К, а образцы подсистемы  $\text{BiSI—BiTeI—BiI}_3$  — при 650 К в течение 600 ч.

**Анализ.** Исследования проводили методами дифференциального термического (ДТА), рентгенфазового (РФА) анализа и сканирующей электронной микроскопии (СЭМ).

Кривые ДТА снимали на дифференциальном сканирующем калориметре Netzsch 404 F1 Pegasus system и на установке многоканального ДТА, собранной на основе электронного регистратора данных TC-08 Thermocouple Data Logger. Скорость нагрева составляла 7–10 град/мин. При этом образцы находились в откачанных до остаточного давления  $\sim 10^{-2}$  Па и запаянных кварцевых ампулах (внутренний диаметр 0.5 см, длина 2.5–3 см), свободные объемы которых не превышали 0.5 см<sup>3</sup>. Поэтому, несмотря на летучесть  $\text{BiI}_3$ , изменение состава при снятии термограмм незначительно и им можно пренебречь.

Порошковые рентгенограммы исходных соединений и промежуточных сплавов снимали на дифрактометре Bruker D8 с  $\text{CuK}\alpha_1$ -излучением в интервале углов  $2\theta$  5°–75° и индицировали с помощью программного обеспечения TorasV3.0.

СЭМ-картины снимали на растровом электронном микроскопе Tescan Vega 3 SBH.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Совместная обработка полученных экспериментальных результатов, а также литературных данных по граничным квазибинарным системам [22, 24, 47, 48] и внутреннему сечению  $\text{BiSI—BiTeI}$  [26] (рис. 1) позволила получить полную взаимосогласованную картину фазовых равновесий в системе А.

*Твердофазные равновесия при 300 К*

Изотермическое сечение фазовой диаграммы при 300 К (рис. 2) показывает, что в системе четверные соединения не образуются. Система характеризуется образованием ограниченных областей твердых растворов на основе бинарных  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  ( $\beta_1$ -фаза),  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  ( $\beta_2$ ) и тройных соединений  $\text{BiSI}$  ( $\gamma_1$ ),  $\text{BiTeI}$  ( $\gamma_2$ ),  $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{S}$  ( $\delta$ ). Растворимость на основе соединений  $\text{BiI}_3$  и  $\text{Bi}_{19}\text{S}_{27}\text{I}_3$  (С) незначительна. Вышеуказанные фазы образуют ряд двухфазных ( $\beta_1 + \text{C}$ ,  $\beta_2 + \gamma_2$ ,  $\delta + \text{C}$ ,  $\beta_2 + \delta$ ,  $\gamma_1 + \delta$  и  $\gamma_2 + \delta$ ,  $\gamma_1 + \gamma_2$ ,  $\gamma_1 + \text{BiI}_3$ ,  $\gamma_2 + \text{BiI}_3$ ) и трехфазных областей ( $\beta_1 + \text{C} + \delta$ ,  $\text{C} + \gamma_1 + \delta$ ,  $\gamma_1 + \gamma_2 + \delta$ ,  $\beta_2 + \gamma_2 + \delta$  и  $\gamma_1 + \gamma_2 + \text{BiI}_3$ ).

Из рис. 2 видно, что в области концентраций  $\text{Bi}_2\text{S}_3\text{—BiSI—BiTeI—Bi}_2\text{Te}_3$  система А обратимо взаимна, т.е. не имеет стабильной диагонали. Определяющая роль в формировании фазовых полей в этой подсистеме принадлежит  $\delta$ -фазе на основе тетрадимита, которая образует конноды со всеми фазами подсистемы.

Все фазовые области на рис. 2 подтверждены методами РФА и СЭМ. В качестве примера на рис. 3 представлены порошковые дифрактограммы ряда сплавов из двух- и трехфазных областей (рис. 2, красные кружки 1–5). Видно, что дифрактограмма образца 1 состоит из совокупности линий отражения  $\gamma_1$  и  $\delta$ , а образца 2 — линий отражения  $\gamma_2$  и  $\delta$ . Остальные три дифрактограммы четко отражают их трехфазность и составы сосуществующих фаз:  $\gamma_1 + \gamma_2 + \text{BiI}_3$  (сплав 3),  $\text{C} + \gamma_1 + \delta$  (сплав 4),  $\gamma_1 + \gamma_2 + \delta$  (сплав 5).

СЭМ-картины (рис. 4) поверхностей образцов 1, 2 и 5 также находятся в полном соответствии с рис. 2: первые две состоят из двухфазных смесей  $\gamma_1 + \delta$  и  $\gamma_2 + \delta$ , третья — из трехфазной смеси  $\gamma_1 + \gamma_2 + \delta$ .

*Проекция поверхности ликвидуса*

Ликвидус системы А (рис. 5) состоит из 7 полей, отвечающих первичной кристаллизации следующих фаз: С,  $\beta_1$ ,  $\beta_2$ ,  $\gamma_1$ ,  $\gamma_2$ ,  $\delta$ ,  $\text{BiI}_3$ . Наибольшей протяженностью обладают области 1–3, отражающие первичную кристаллизацию  $\beta_1$ -, С- и  $\delta$ -фаз.

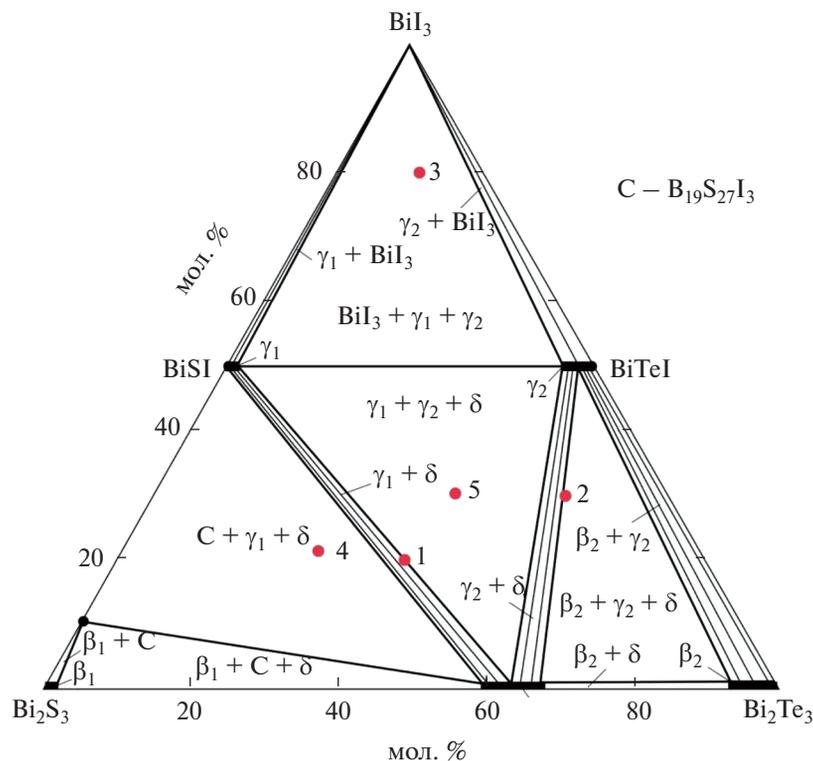


Рис. 2. Диаграмма твердофазных равновесий системы А при 300 К.

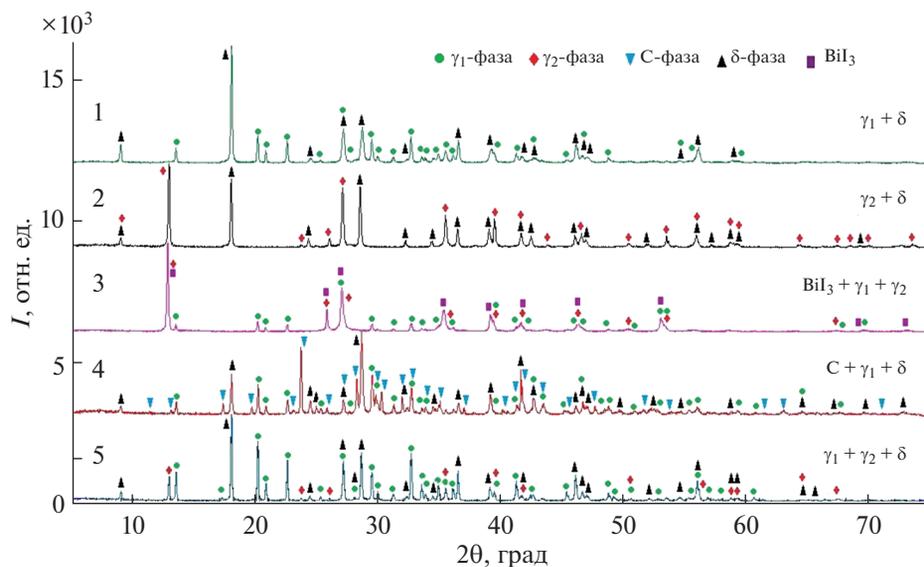


Рис. 3. Порошковые рентгенограммы сплавов 1–5 на рис. 2.

Поверхность ликвидуса соединения  $\text{BiI}_3$  практически вырождена.

Поля первичной кристаллизации фаз разграничены двумя перитектическими ( $P_1U_1$ ,  $P_2U_2$ ) и девятью эвтектическими ( $e_1U_1$ ,  $U_1U_2$ ,  $e_2U_3$ ,  $e_3U_3$ ,

$U_2U_4$ ,  $U_3U_4$ ,  $U_4E$ ,  $e_4E$ ,  $e_5E$ ) кривыми равновесия. Точки пересечения кривых моновариантных равновесий отвечают неинвариантным переходным ( $U_1$ ,  $U_2$ ,  $U_3$  и  $U_4$ ) и эвтектическому ( $E$ ) равновесиям (табл. 2, 3).

### Политермические сечения

Для уточнения областей гомогенности, хода кривых моновариантных равновесий и координат неинвариантных точек нами построено несколько политермических разрезов (рис. 6–10), которые обсуждаются ниже, с поверхностью ликвидуса (рис. 5) и диаграммой твердофазных равновесий (рис. 2).

**Разрез  $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{S}-\text{BiTeI}$**  (рис. 6) является неквазибинарным, несмотря на конгруэнтное плавление обоих исходных соединений и наличие коннод, соединяющих твердые растворы ( $\gamma_2$ - и  $\delta$ -фазы) на их основе. Более того, он нестабилен в субсолидусе: линия, соединяющая стехиометрические составы соединений, проходит через трехфазную область  $\beta_2 + \gamma_2 + \delta$ .

В области  $>20$  мол. %  $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{S}$  из расплава первично кристаллизуется  $\delta$ -фаза, а в области  $<15$  мол. %  $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{S}$  —  $\gamma_2$ -фаза. Первичная кристаллизация  $\beta_2$ -фазы на основе  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  происходит в очень узкой области ( $\sim 15$ – $20$  мол. %  $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{S}$ ). Эвтектические кривые, исходящие из точек  $e_2$  и  $e_3$ , пересекаются в точке  $U_3$ , и в системе устанавливается неинвариантное переходное равновесие  $L + \beta_2 \leftrightarrow \gamma_2 + \delta$ .

Ниже ликвидуса кристаллизация продолжается моновариантно по эвтектическим реакциям  $e_2U_3$  (20–95 мол. %  $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{S}$ ) и  $e_3U_3$  (5–15 мол. %  $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{S}$ ). Горизонталь при 807 К отвечает неинвариантному переходному равновесию  $U_1$  (табл. 2, рис. 5). В области 10–80 мол. %  $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{S}$  кристаллизация завершается этой реакцией и в субсолидусе образуется трехфазная область  $\beta_2 + \gamma_2 + \delta$ . В области 80–97 мол. %  $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{S}$  кристаллизация продолжается моновариантно по эвтектической реакции ( $U_2U_4$ ) и завершается образованием двухфазной области  $\gamma_2 + \delta$ .

**Разрез  $\text{BiSI}-\text{Bi}_2\text{Te}_3$**  (рис. 7) проходит через поля первичной кристаллизации соединения  $\text{Bi}_{19}\text{S}_{27}\text{I}_3$ , а также  $\delta$ - и  $\beta_2$ -фаз. Точки пересечения кривых ликвидуса (25 и 85 мол. %  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ ) соответствуют моновариантным эвтектическим равновесиям (рис. 5, кривые  $U_1U_2$  и  $e_2U_3$ ), которые охватывают области концентраций 8–33 и 55–86 мол. %  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  соответственно. В интервале составов 0–8 мол. %  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  протекает моновариантная перитектическая реакция (рис. 5), а в интервалах составов 33–45, 45–55 и 85–97 мол. %  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  — эвтектические реакции (кривые  $U_2U_4$ ,  $U_3U_4$  и  $e_3U_3$ ).

Горизонтальные линии при 807, 775 и 753 К относятся к неинвариантным переходным реакциям  $U_3$ ,  $U_2$  и  $U_4$  соответственно. После этих реакций в системе образуются трехфазные поля  $\beta_2 + \gamma_2 + \delta$ ,  $L + \gamma_1 + \delta$  и  $\gamma_1 + \gamma_2 + \delta$ . При завершении кристаллизации по различным моновариантным реакци-

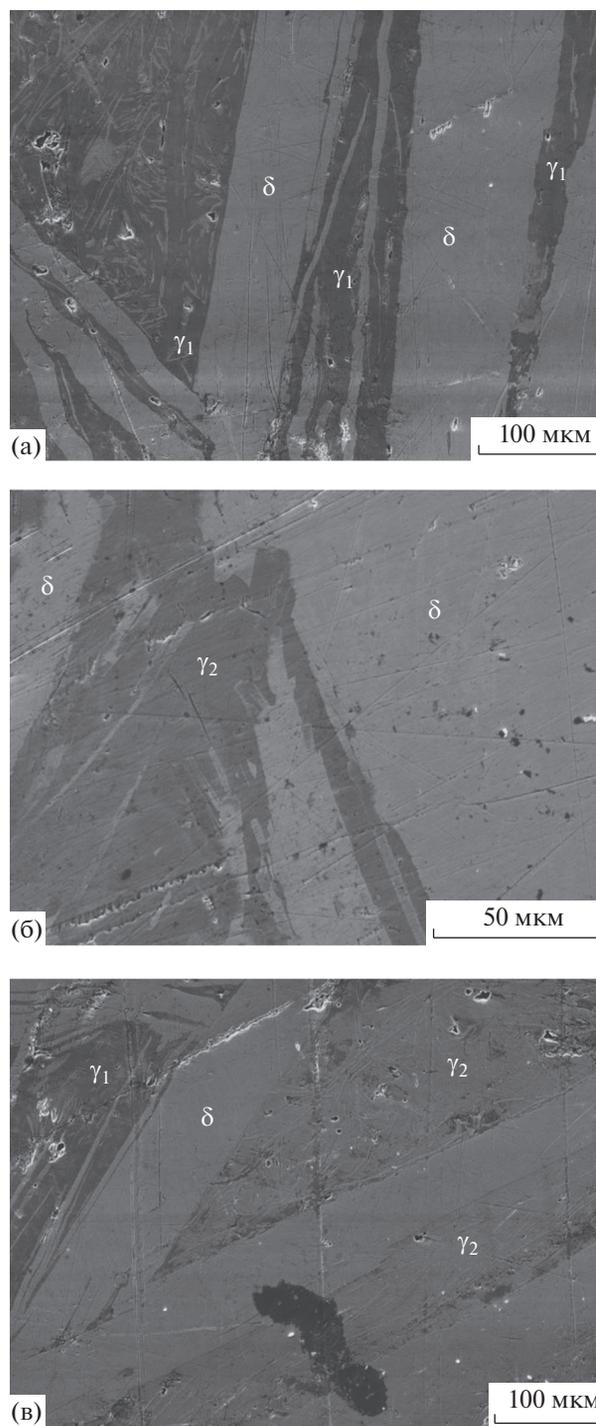


Рис. 4. СЭМ-картины сплавов 1 (а), 2 (б) и 5 (в) на рис. 2.

ям формируются двухфазные области  $\gamma_1 + \delta$ ,  $\gamma_2 + \delta$  и  $\beta_2 + \gamma_2$  (рис. 7).

**Разрез  $\text{Bi}_2\text{S}_3-\text{BiTeI}$**  (рис. 8) в субсолидусе проходит через трехфазные поля  $\beta_1 + C + \delta$ ,  $\gamma_1 + C + \delta$ ,  $\gamma_1 + \gamma_2 + \delta$ , пересекает области первичной кристаллизации четырех фаз ( $\beta_1$ ,  $C$ ,  $\delta$  и  $\gamma_2$ ) и отражает

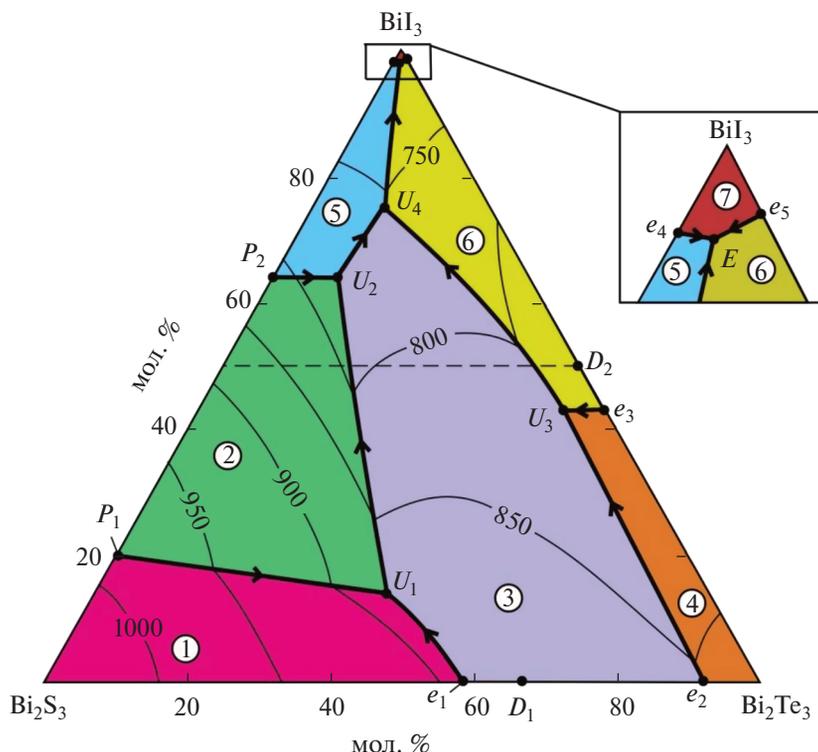


Рис. 5. Проекция поверхности ликвидуса системы А. Поля первичной кристаллизации: 1 –  $\beta_1$ ; 2 – С; 3 –  $\delta$ ; 4 –  $\beta_2$ ; 5 –  $\gamma_1$ ; 6 –  $\gamma_2$ ; 7 –  $\text{BiI}_3$ . Пунктирная прямая – разрез  $\text{BiTeI--BiSI}$ .

Таблица 2. Нонвариантные равновесия в системе  $\text{Bi}_2\text{S}_3\text{--Bi}_2\text{Te}_3\text{--BiI}_3$

Точка на рис. 5	Равновесие	Состав, мол. %		T, К
		$\text{BiI}_3$	$\text{Bi}_2\text{Te}_3$	
$D_1$	$\text{L} \leftrightarrow \text{Bi}_2\text{Te}_2\text{S}$	–	66.67	898
$D_2$	$\text{L} \leftrightarrow \text{BiTeI}$	50	50	828
$P_1$	$\text{L} + \beta_1 \leftrightarrow \text{C}$	20	–	990
$P_2$	$\text{L} + \text{C} \leftrightarrow \gamma_1$	63	–	808
$U_1$	$\text{L} + \beta_1 \leftrightarrow \delta + \text{c}$	13	–	880
$U_2$	$\text{L} + \text{C} \leftrightarrow \gamma_1 + \delta$	64	–	775
$U_3$	$\text{L} + \beta_2 \leftrightarrow \gamma_2 + \delta$	43	–	807
$U_4$	$\text{L} + \delta \leftrightarrow \gamma_1 + \gamma_2$	74	–	753
$e_1$	$\text{L} \leftrightarrow \beta_1 + \beta_2$	–	59	895
$e_2$	$\text{L} \leftrightarrow \beta_2 + \delta$	–	91	853
$e_3$	$\text{L} \leftrightarrow \beta_2 + \gamma_2$	43	57	823
$e_4$	$\text{L} \leftrightarrow \gamma_1 + \text{BiI}_3$	97	–	670
$e_5$	$\text{L} \leftrightarrow \gamma_2 + \text{BiI}_3$	~99	~1	680
$E$	$\text{L} \leftrightarrow \gamma_1 + \gamma_2 + \text{BiI}_3$	~99	1	668

три переходные реакции ( $U_1, U_2, U_4$ ). Ниже кривой ликвидуса в интервалах составов 66–97, 34–77, 25–42 и 8–25 мол. %  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  протекают моновариантные реакции  $P_1U_1, U_1U_2, U_2U_1$  и  $U_3U_4$ . По завершении кристаллизации в указанных интервалах образуются двухфазные ( $\beta_1 + \text{C}, \text{C} + \delta, \gamma_1 + \delta$  и  $\gamma_2 + \delta$ ), а по завершении переходных реакций  $U_1, U_2$  и  $U_4$  – трехфазные поля ( $\beta_1 + \text{C} + \delta, \gamma_1 + \delta + \text{C}$  и  $\gamma_1 + \gamma_2 + \delta$ ).

**Разрез  $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{S--BiI}_3$**  (рис. 9). Кривая ликвидуса состоит из двух ветвей, отвечающих первичной кристаллизации  $\delta$ - и  $\gamma_2$ -фаз. В очень узком интервале составов из жидкости первично кристаллизуется соединение  $\text{BiI}_3$ . Ниже ликвидуса в интервалах составов 8–68 и 68–97 мол. %  $\text{BiI}_3$  кристаллизация продолжается моновариантно по эвтектическим кривым  $e_2U_3$  и  $U_3U_4$ . В результате на  $T$ - $x$ -диаграмме образуются области  $\text{L} + \gamma_2 + \delta$  и  $\text{L} + \gamma_1 + \gamma_2$  соответственно. В области составов 8–68 мол. %  $\text{BiI}_3$  при 807 К протекает невариантная переходная реакция. В интервале 8–50 мол. %  $\text{BiI}_3$  эта реакция заканчивается избытком  $\gamma_2$ -фазы и образованием трехфазной области  $\gamma_1 + \gamma_2 + \delta$ , а в интервале 50–65 мол. %  $\text{BiI}_3$  – избытком жидкой фазы и образованием поля  $\text{L} + \gamma_1 + \gamma_2$ . В области  $>50$  мол. %  $\text{BiI}_3$  кристаллизация завершается по эвтектической реакции  $E$  (668 К) и формируется трехфазное поле  $\gamma_1 + \gamma_2 + \text{BiI}_3$ .

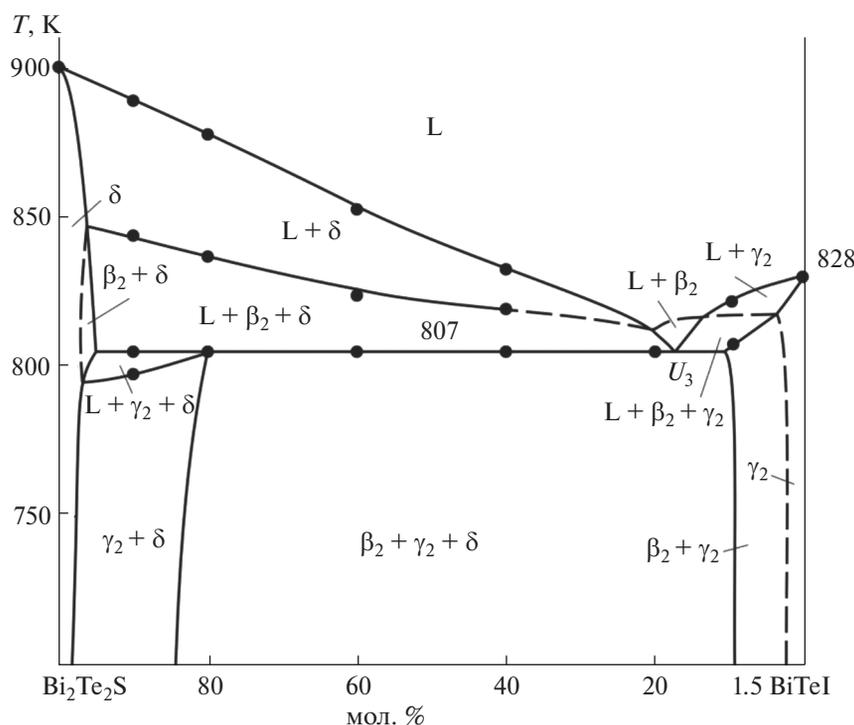


Рис. 6. Политермический разрез  $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{S}$ – $\text{BiTeI}$  фазовой диаграммы системы А.

Разрез “ $\text{Bi}_2\text{TeS}_2$ ”– $\text{BiI}_3$  (рис. 10) пересекает четыре из пяти трехфазных полей системы (рис. 2) и отражает четырехфазные равновесия  $U_1$ ,  $U_3$ ,  $U_4$  и  $E$ . Данный разрез проходит вблизи кривых моновариантных равновесий  $U_1U_2$ ,  $U_2U_4$ ,  $U_4E$  и пересекает прилегающие окрестности поверхностей ликвидуса  $S$ -,  $\delta$ - и  $\gamma_1$ -фаз. Поэтому слабые термические эффекты, отвечающие их первичной кристаллизации, перекрываются более интенсивными пиками моновариантных реакций. В этих областях кривые ликвидуса указаны пунктирными линиями (рис. 10).

Сопоставление рис. 5 и 10 показывает, что по этому разрезу протекает ряд моновариантных реакций (кривые  $e_1U_1$ ,  $P_1U_1$ ,  $U_1U_2$ ,  $U_2U_4$ ,  $U_4E$  и  $e_4E$ ). Процессы кристаллизации в различных областях составов заканчиваются невариантными реакциями  $U_1$ ,  $U_2$ ,  $U_4$  и  $E$ , что приводит к образованию в системе трехфазных областей  $\beta_1 + \delta + C$ ,  $\gamma_1 + \delta + C$ ,  $\gamma_1 + \gamma_2 + \delta$  и  $\gamma_1 + \gamma_2 + \text{BiI}_3$ .

#### Изотермические разрезы

**Изотермический разрез при 850 К** (рис. 11а) отражает наличие широкой жидкой области ( $L$ ), а также двух- ( $L + C$ ,  $L + \delta$  и  $L + \beta_2$ ) и трехфазных ( $C + \beta_1$ ,  $L + C + \delta$ ,  $L + C + \delta$  и  $L + \beta_2 + \delta$ ) полей.

**Изотермический разрез при 800 К** представлен на рис. 11б, из которого видно, что по сравнению

с рис. 11а площадь жидкости в системе значительно уменьшилась, в то время как площади двух- ( $L + C$  и  $L + \delta$ ) и трехфазных областей ( $L + C + \delta$ ) увеличились. Кроме того, исчезли гетерогенные области  $L + \beta_2$  и  $L + \beta_2 + \delta$  и сформировались новые двух- ( $L + \gamma_1$ ,  $L + \gamma_2$ ,  $\gamma_2 + \delta$ ,  $\gamma_2 + \beta_2$ ) и трехфазные ( $L + C + \gamma_1$ ,  $L + \gamma_2 + \delta$  и  $\beta_2 + \gamma_2 + \delta$ ) поля.

Таблица 3. Моновариантные равновесия в системе  $\text{Bi}_2\text{S}_3$ – $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ – $\text{BiI}_3$

Кривая на рис. 5	Равновесие	$T$ , К
$e_1U_1$	$L \leftrightarrow \beta_1 + \delta$	895–880
$P_1U_1$	$L + \beta_1 \leftrightarrow C$	990–880
$U_1U_2$	$L \leftrightarrow C + \delta$	880–775
$P_2U_2$	$L + C \leftrightarrow \gamma_1$	808–775
$U_2U_4$	$L \leftrightarrow \gamma_1 + \delta$	775–753
$e_2U_3$	$L \leftrightarrow \beta_2 + \delta$	853–807
$e_3U_3$	$L \leftrightarrow \beta_2 + \gamma_2$	823–807
$U_3U_4$	$L \leftrightarrow \gamma_2 + \delta$	807–753
$U_4E$	$L \leftrightarrow \gamma_1 + \gamma_2$	753–668
$e_4E$	$L \leftrightarrow \gamma_1 + \text{BiI}_3$	670–668
$e_5E$	$L \leftrightarrow \gamma_2 + \text{BiI}_3$	680–668

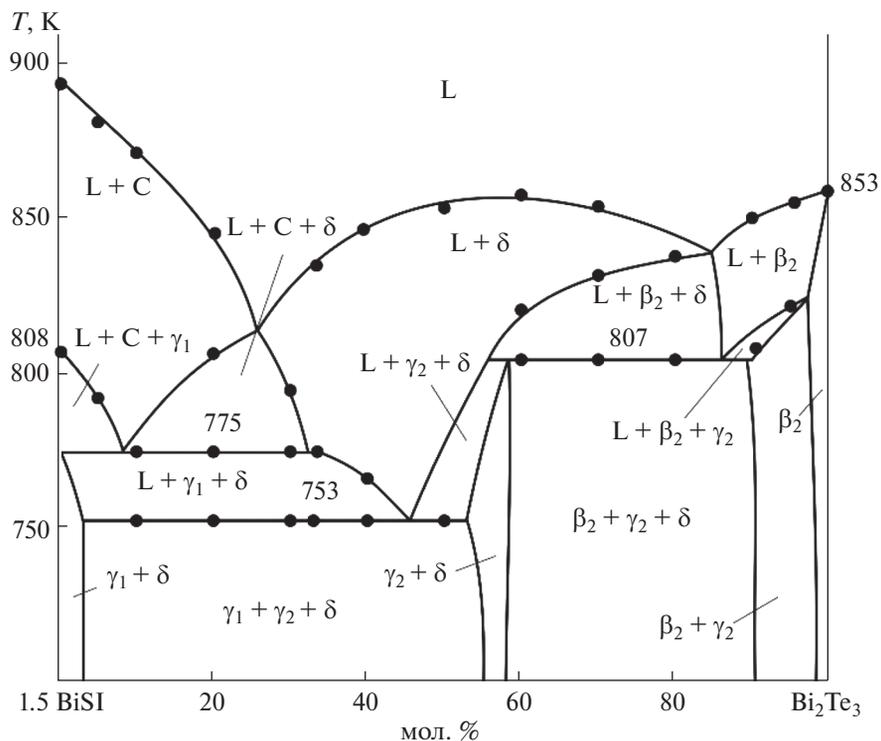


Рис. 7. Политермический разрез  $\text{BiSI--Bi}_2\text{Te}_3$  фазовой диаграммы системы А.

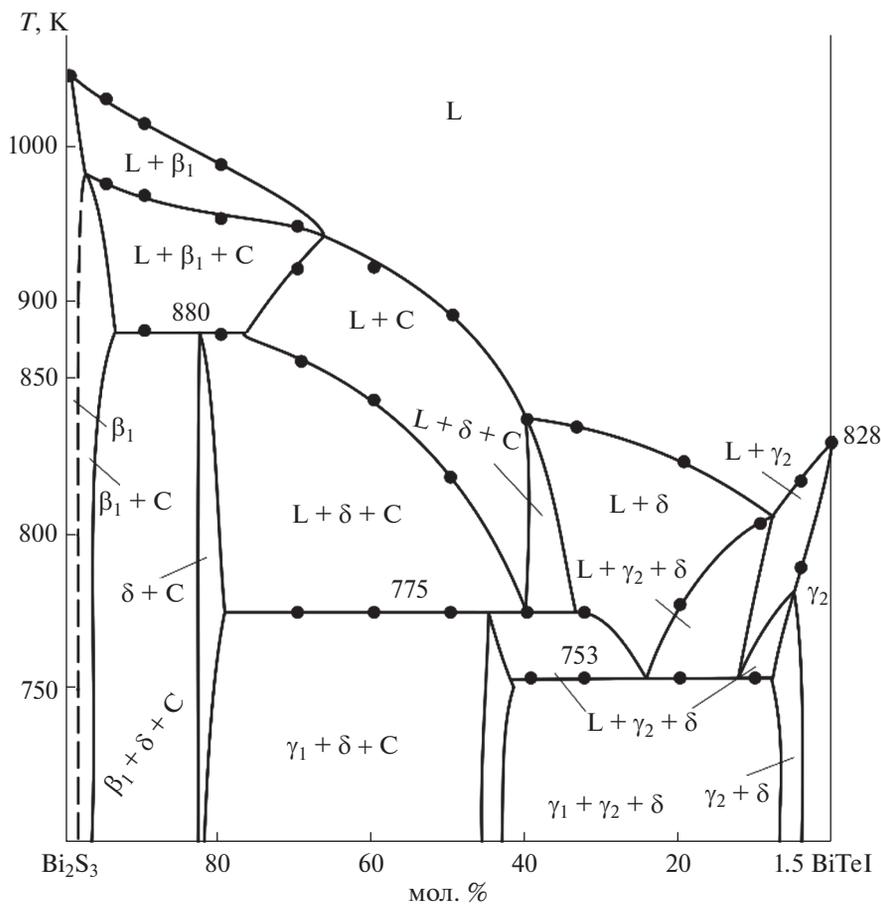


Рис. 8. Политермический разрез  $\text{Bi}_2\text{S}_3\text{--BiTeI}$  фазовой диаграммы системы А.

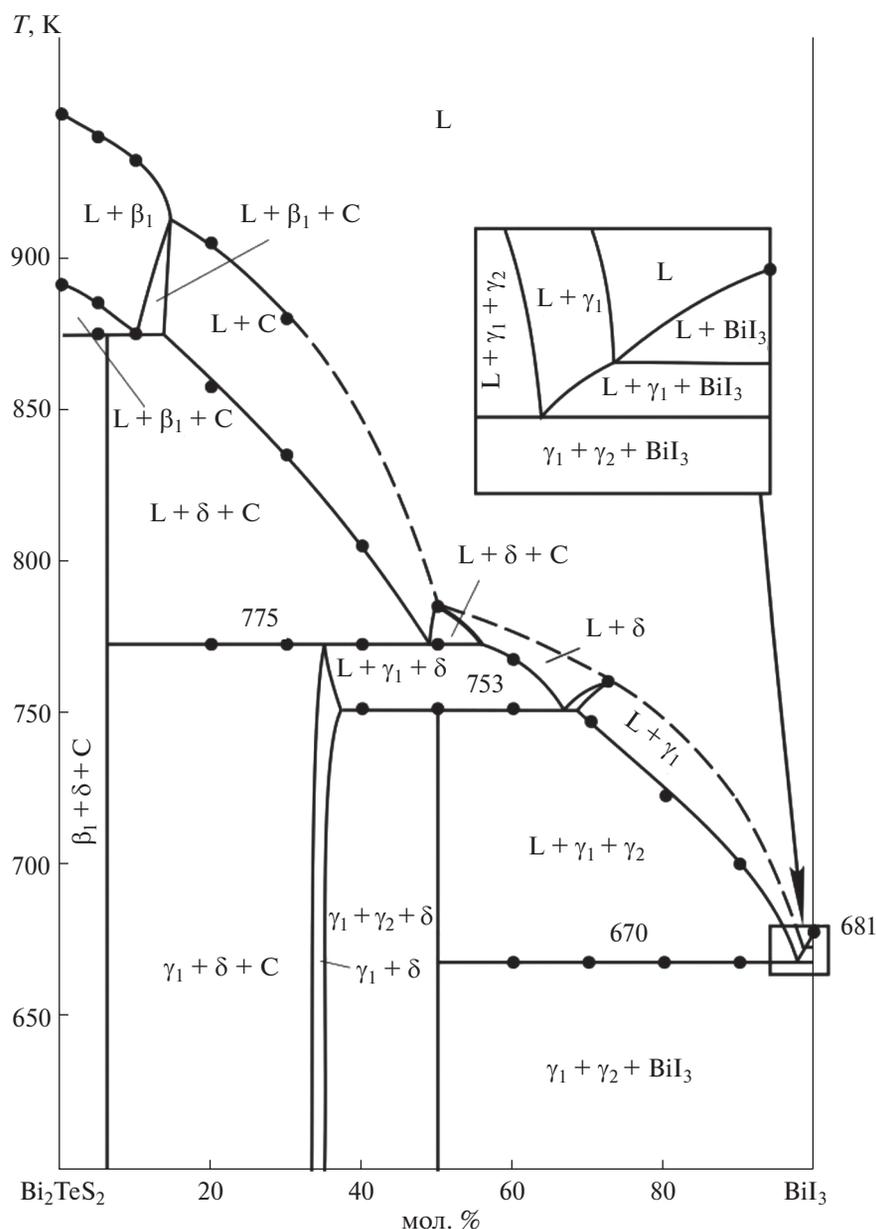


Рис. 9. Политермический разрез  $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{S}-\text{BiI}_3$  фазовой диаграммы системы А.

**Изотермический разрез при 750 К** (рис. 11в) имеет ряд характерных особенностей, а именно: дальнейшее уменьшение площади жидкой фазы и сдвиг ее к вершине  $\text{BiI}_3$  концентрационного треугольника, а также образование ряда новых гетерогенных полей по сравнению с изотермическим разрезом при 800 К. Видно, что при 750 К в подсистеме  $\text{Bi}_2\text{S}_3-\text{BiSI}-\text{BiTeI}-\text{Bi}_2\text{Te}_3$  нет фазовых областей с участием жидкой фазы, и картина фазовых равновесий почти такая же, как на диаграмме твердофазных равновесий при комнатной температуре (рис. 2).

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основании комплекса экспериментальных данных получена полная взаимосогласованная картина фазовых равновесий в системе  $\text{Bi}_2\text{S}_3-\text{Bi}_2\text{Te}_3-\text{BiI}_3$ . Показано, что она является квазитройной плоскостью четверной системы  $\text{Bi}-\text{Te}-\text{S}-\text{I}$ . Построены некоторые поли- и изотермические сечения фазовой диаграммы, а также проекция поверхности ликвидуса. Определены поля первичной кристаллизации и области гомогенности фаз, а также типы и координаты нон-

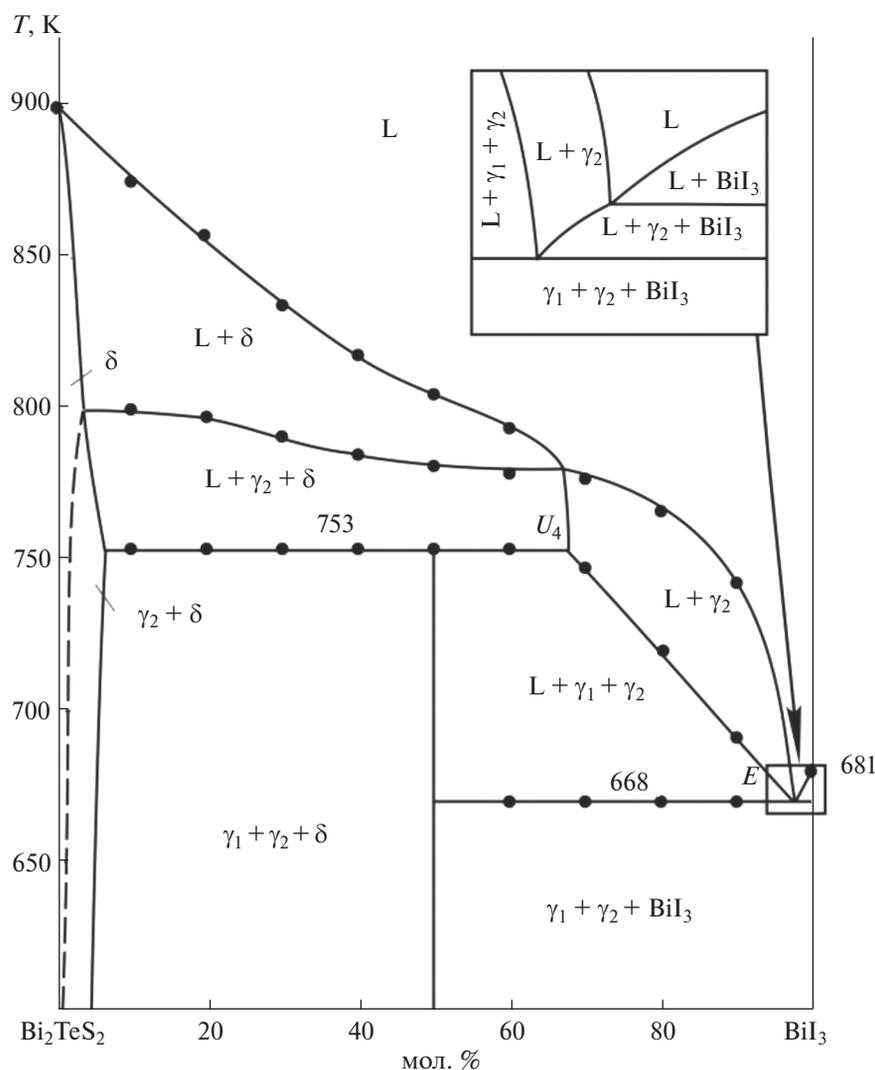


Рис. 10. Политермический разрез “ $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{S}$ ”– $\text{BiI}_3$  фазовой диаграммы системы А.

и моновариантных равновесий системы. В системе выявлены ограниченные области твердых растворов на основе сесквисульфида и сесквителлурида висмута, а также тройных соединений  $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{S}$ ,  $\text{BiSI}$  и  $\text{BiTeI}$ . Установлено, что определяющая роль в формировании фазовых полей на диаграмме твердофазных равновесий принадлежит  $\delta$ -фазе на основе  $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{S}$ , которая находится в коннодной связи со всеми фазами системы, за исключением  $\text{BiI}_3$ . Полученные фазы переменного состава представляют интерес как потенциальные топологические изоляторы, полупроводники Рашбы, термоэлектрические и оптические материалы.

#### ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках научной программы международной лаборатории “Перспективные материалы для спинтроники и квантовых вычислений”, созданной на базе Института катализа и неорганической химии НАН Азербайджана и Международного физического центра Донostiа (Испания) и при частичной финансовой поддержке Фонда развития науки при Президенте Азербайджанской Республики – грант EIF/MQM/Elm-Tehsil-1-2016-1(26)-71/01/4-M-33.

#### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

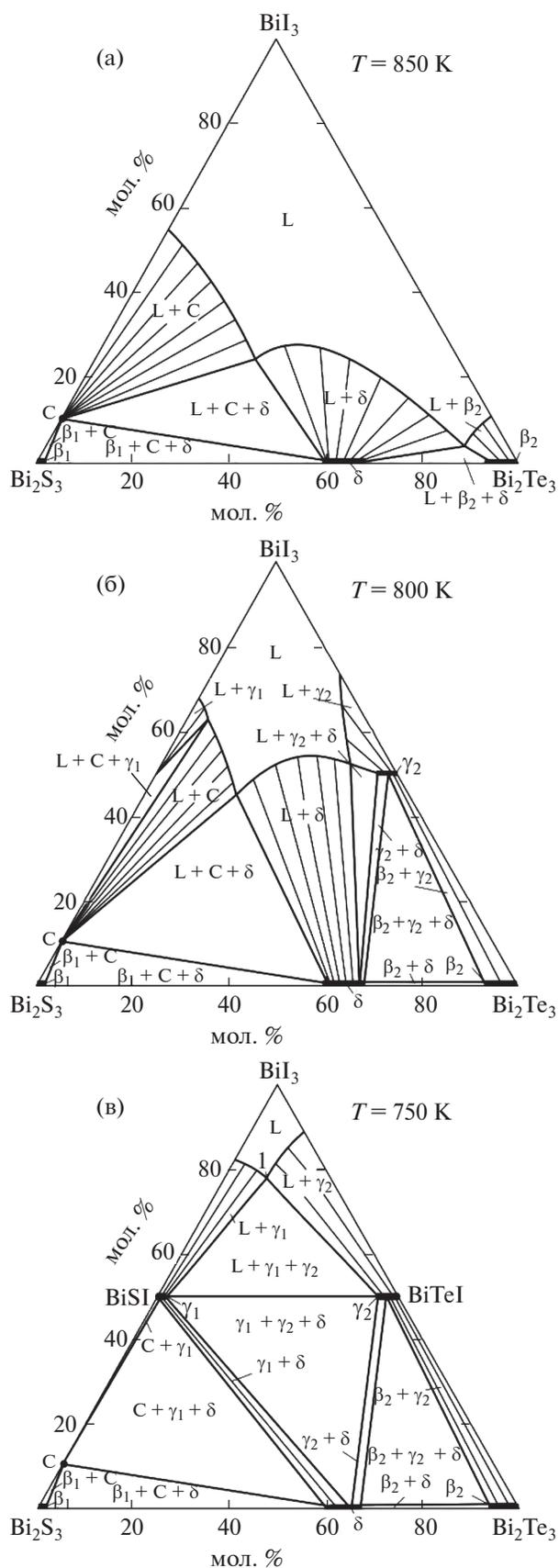


Рис. 11. Изотермические разрезы фазовой диаграммы системы А при 850 (а), 800 (б) и 750 К (в).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Герзанич Е.И., Фридкин В.М. Сегнетоэлектрики типа  $A^mB^nV^lC^m$ . М.: Наука, 1982. 227 с.
2. Koc H., Palaz S., Mamedov A.M. et al. // *Ferroelectrics*. 2017. V. 511. P. 22. <https://doi.org/10.1080/00150193.2017.1332967>
3. Mistewicz K. // *J. Nanomaterials*. 2018. P. 2651056. <https://doi.org/10.1155/2018/2651056>
4. Mistewicz K. // *Nanomaterials*. 2019. V. 4. № 9. P. 580. <https://doi.org/10.3390/nano9040580>
5. Hahn N.T., Rettie A.J.E., Beal S.K. et al. // *J. Phys. Chem. C*. 2012. V. 116. P. 24878. <https://doi.org/10.1021/jp3088397>
6. Peng B., Xu K., Zhang H. et al. // *Adv. Theory Simul.* 2018. V. 1. № 1. P. 1700005. <https://doi.org/10.1002/adts.201700005>
7. Khan W., Hussain S., Minar J. et al. // *J. Electron. Mater.* 2017. V. 47. № 2. P. 1131. <https://doi.org/10.1007/s11664-017-5884-z>
8. Ganose A.M., Butler K.T., Walsh A. et al. // *J. Mater. Chem.* 2016. V. 4. № 6. P. 2060. <https://doi.org/10.1039/C5TA09612J>
9. Ishizaka K., Bahramy M.S., Murakawa H. et al. // *Nat. Mater.* 2011. V. 10. № 7. P. 521. <https://doi.org/10.1038/nmat3051>
10. Landolt G., Ereemeev S.V., Koroteev Y.M. et al. // *Phys. Rev. Lett.* 2012. V. 109. № 11. P. 116403. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.109.116403>
11. Ereemeev S.V., Nechaev I.A., Chulkov E.V. // *Phys. Rev. B*. 2017. V. 96. № 15. P. 155309. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.96.155309>
12. Li X., Sheng Y., Wu L. et al. // *Npj. Comput. Mater.* 2020. V. 6. № 1. P. 107. <https://doi.org/10.1038/s41524-020-00378-4>
13. Wu L., Yang J., Zhang T. et al. // *J. Phys.: Condens. Matter*. 2016. V. 28. № 8. P. 085801. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/28/8/085801>
14. Maa H., Bentmann H., Seibel C. et al. // *Nat. Commun.* 2016. V. 7. P. 11621. <https://doi.org/10.1038/ncomms11621>
15. Gennep D.V., Maiti S., Graf D. et al. // *J. Phys.: Condens. Matter*. 2014. V. 26. № 34. P. 342202. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/26/34/342202>
16. Villars P., Prince A. Okamoto H. Handbook of ternary alloy phase diagrams. Materials Park, OH: ASM International, 1995
17. 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>
18. Babanly M.B., Mashadiyeva L.F., Babanly D.M. et al. // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2019. № 13. P. 1649. <https://doi.org/10.1134/S0036023619130035>
19. Zlomanov V.P., Khoviv A.M., Zavrazhnov A.Y. // *InTech. Materials Science – Advanced Topics*. 2013. 103 p.
20. Aliev Z.S., Musayeva S.S., Babanly M.B. // *J. Phase Equilib. Diffus.* 2017. V. 38. № 6. P. 887. <https://doi.org/10.1007/s11669-017-0601-4>
21. Aliev Z.S., Imataliyeva S.Z., Babanly M.B. et al. // *J. Therm. Anal. Calorim.* 2018. V. 133. № 2. P. 1115. <https://doi.org/10.1007/s10973-017-6812-4>

22. *Aliev Z.S., Musayeva S.S., Jafarli F.Y. et al.* // *J. Alloys Compd.* 2014. V. 610. P. 522.  
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2014.05.015>
23. *Imamaliyeva S.Z., Musayeva S.S., Babanly D.M. et al.* // *Thermochim. Acta.* 2019. V. 679. P. 178319.  
<https://doi.org/10.1016/j.tca.2019.178319>
24. *Babanly M.B., Tedenac J.C., Aliev Z.S. et al.* // *J. Alloys Compd.* 2009. V. 481. № 1–2. P. 349.  
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2009.02.139>
25. *Aliev Z.S., Ahmadov E.C., Babanly D.M. et al.* // *Calphad.* 2019. V. 66. P. 101650.  
<https://doi.org/10.1016/j.calphad.2019.101650>
26. *Ahadov E.J.* // *Az. Chem. J.* 2020. № 1. P. 36.  
<https://doi.org/10.32737/0005-2531-2020-1-36-40>
27. *Riahi M., Tomas C.M., Agouram S. et al.* // *Thin. Solid. Films.* 2017. V. 626. P. 9.  
<https://doi.org/10.1016/j.tsf.2017.02.022>
28. *Guo J., Lou Q., Qiu Y. et al.* // *Appl. Surf. Sci.* 2020. V. 520. P. 146341.  
<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2020.146341>
29. *Hamdeh U.H., Nelson R.D., Ryan B.J. et al.* // *Chem. Mater.* 2016. V. 28. P. 6567.  
<https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.6b02347>
30. *Lehner A.J., Wang H., Fabini D.H. et al.* // *Appl. Phys. Lett.* 2015. V. 107. P. 131109.  
<https://doi.org/10.1063/1.4932129>
31. *Coutinho N.F., Cucatti S., Merlo R.B. et al.* // *Sci. Rep.* 2019. V. 9. P. 11785.  
<https://doi.org/10.1038/s41598-019-48194-1>
32. *Qiao J., Chuang M.-Y., Lan J.-C. et al.* // *J. Mater. Chem. C.* 2019. V. 7. P. 7027.  
<https://doi.org/10.1039/C9TC01885A>
33. *Wang M., Fu Q., Yan L. et al.* // *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 2019. V. 11. № 51. P. 47868.  
<https://doi.org/10.1021/acsami.9b15320>
34. *Wang Z.H., Gao X.P.A., Zhang Z.D.* // *Chin. Phys. B.* 2018. V. 27. № 10. P. 107901.  
<https://doi.org/10.1088/1674-1056/27/10/107901>
35. *Sultana R., Neha P., Goyal R. et al.* // *J. Magn. Magn. Mater.* 2017. V. 428. P. 213.  
<https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2016.12.011>
36. *Le P.H., Liu P.T., Luo C.W. et al.* // *J. Alloys Compd.* 2017. V. 692. P. 972.  
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.09.109>
37. *Viti L., Aliev Z.S., Babanly M.B. et al.* // *Nano. Lett.* 2016. V. 16. P. 80.  
<https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.5b02901>
38. *Pesin D., MacDonald A.H.* // *Nature Mater.* 2012. V. 11. P. 409.  
<https://doi.org/10.1038/nmat3305>
39. *Massalski T.B.* *Binary Alloy Phase Diagrams.* ASM International, Materials Park, Ohio, USA. 1990. XXII. V. 3. 3589 p.
40. *Voroshilov Yu.V., Evstigneeva T.L., Nekrasov I.Ya.* *Crystal Chemical Tables for Ternary Chalcogenides.* M.: Nauka, 1989.
41. *Shevelkov A.V., Dikarev E.V., Shpanchenko R.V. et al.* // *J. Solid State Chem.* 1995. V. 114. P. 379.  
<https://doi.org/10.1006/jssc.1995.1058>
42. *Haase-Wessel W.* // *Naturwissenschaften.* 1973. V. 60. № 10. P. 474.
43. *Ruck M.* // *Z. Kristallogr. Cryst. Mater.* 1995. V. 210. P. 650.
44. *Adam A.* // *Mater. Res. Bull.* 2007. V. 42. P. 1986.  
<https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2007.02.027>
45. *Lukaszewicz K.J., Damm A.S., Pietraszko A. et al.* // *Polish J. Chem.* 1999. V. 73. № 3. P. 541.
46. *Miehe G., Kupcik V.* // *Naturwissenschaften.* 1971. V. 58. № 4. P. 219.
47. *Yusa K., Sugaki A., Kitakaze A.* // *J. Japan. Assoc. Min.* 1979. V. 74. P. 162.
48. *Бегларян М.Л., Абрикосов Н.Х.* // *Докл. АН СССР.* 1959. Т. 129. № 1. С. 1529.
49. *Valitova N.R., Aleshin V.A., Popovkin B.A., Novoselova A.V.* // *Inorg. Mater.* 1976. V. 12. № 2. P. 225.
50. *Oppermann H., Petasch U.* // *Z. Naturforsch.* 2003. V. 58. № 8. P. 725.
51. *Savilov S.V., Khrustalev V.N., Kuznetsov A.N. et al.* // *Russ. Chem. Bull.* 2005. V. 54. № 1. P. 87.  
<https://doi.org/10.1007/s11172-005-0221-8>
52. *Ryazantsev T.A., Varekha L.M., Popovkin B.A., Novoselova A.V.* // *Inorg. Mater.* 1970. V. 6. P. 1175.
53. *Leenson I.A.* // *J. Chem. Edu.* 2005. V. 82. № 2. P. 241.  
<https://doi.org/10.1021/ed082p241>
54. *Emsley J.* *The Elements.* Clarendon, 1998.