

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

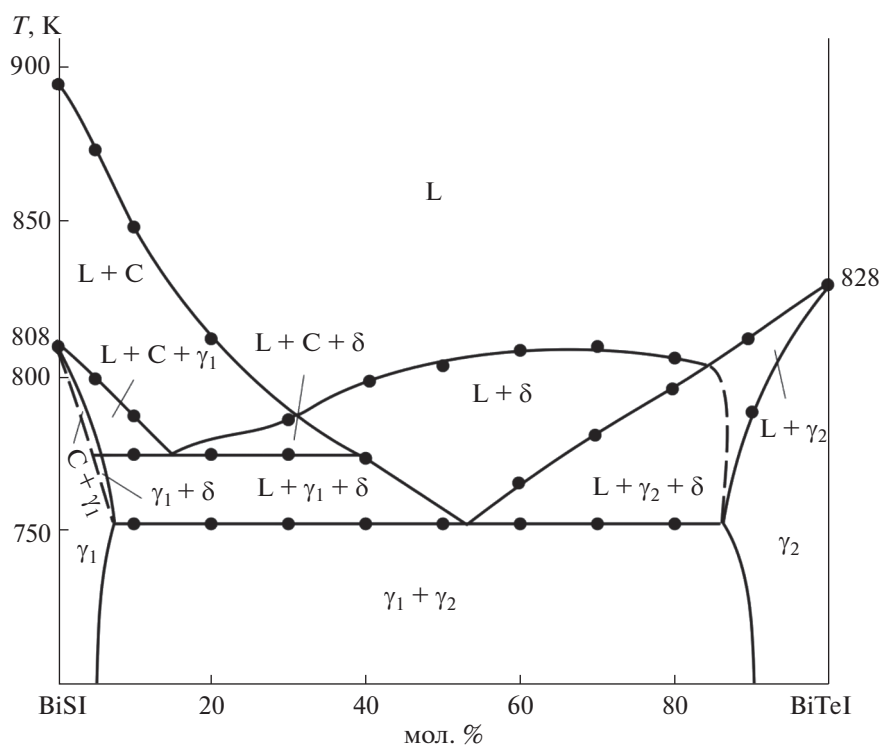


Рис. 1. Фазовая диаграмма системы  $\text{BiTeI--BiSI}$  [30].

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

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).

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

Граничные квазибинарные составляющие системы **A** подробно изучены. Согласно [47, 48], в системе  $\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{--Bi}_2\text{S}_3$  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 теллуриоидиды 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.

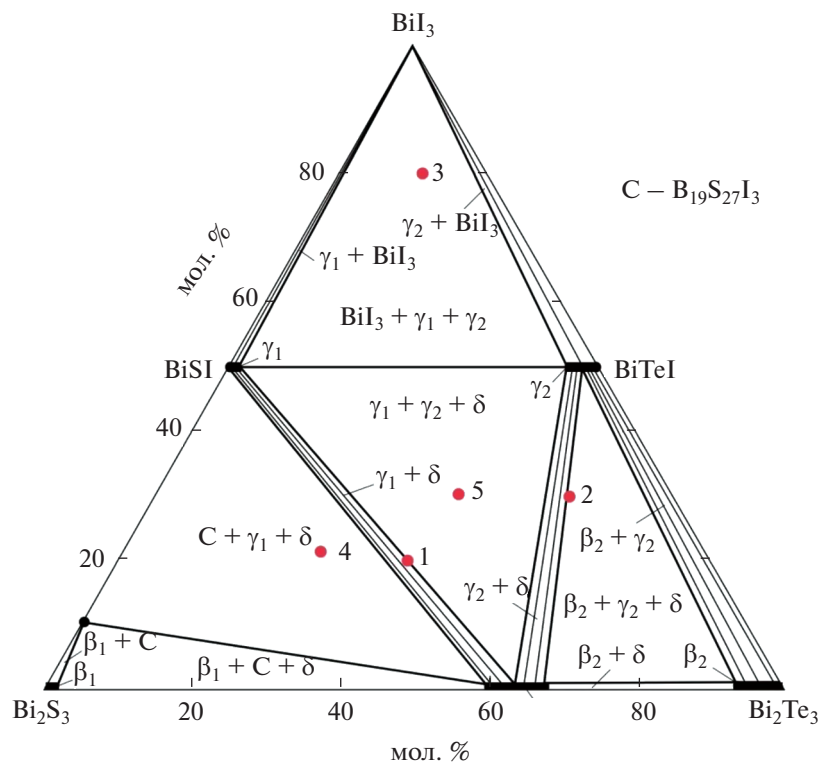


Рис. 2. Диаграмма твердофазных равновесий системы А при 300 К.

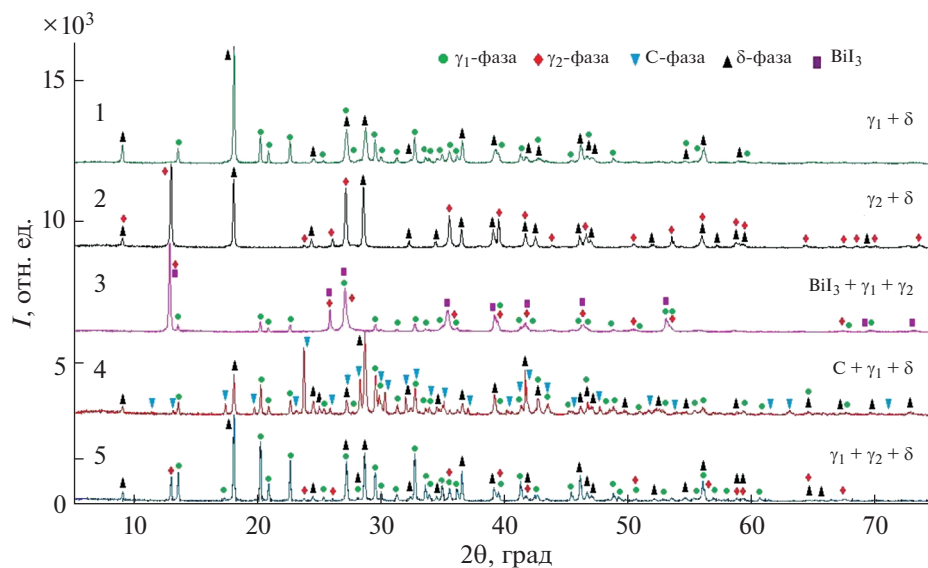


Рис. 3. Порошковые рентгенограммы сплавов 1–5 на рис. 2.

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-

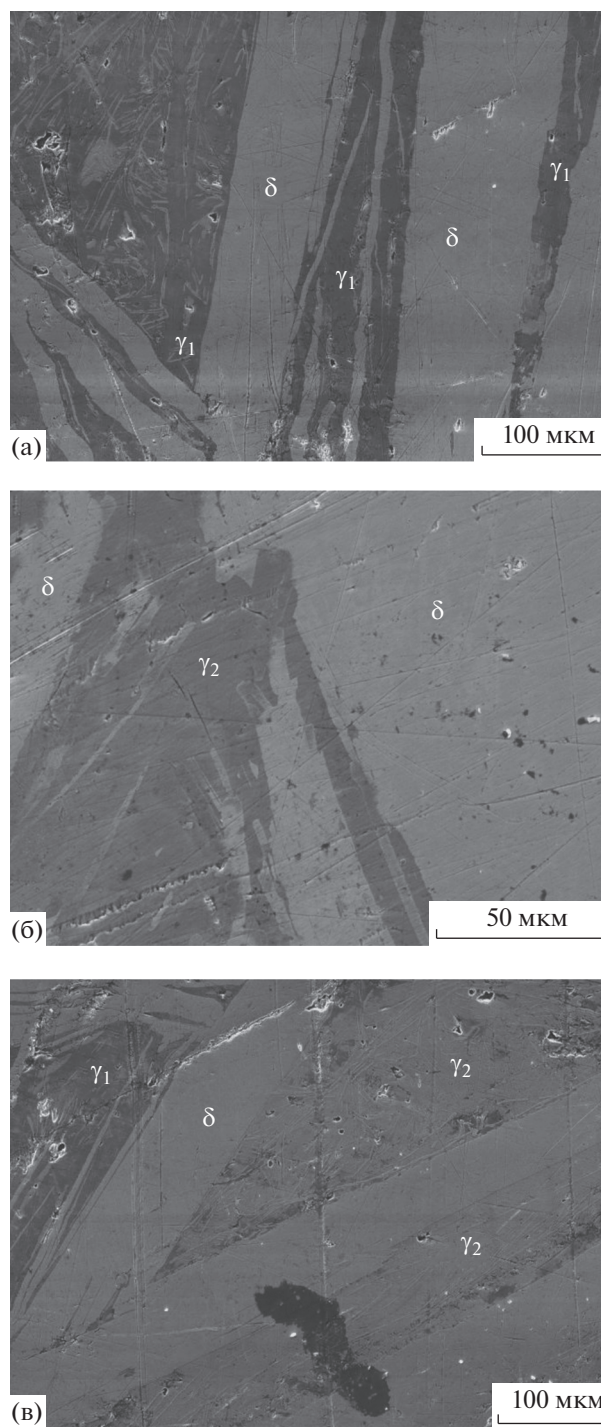


Рис. 4. СЭМ-картины сплавов 1 (а), 2 (б) и 5 (в) на рис. 2.

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

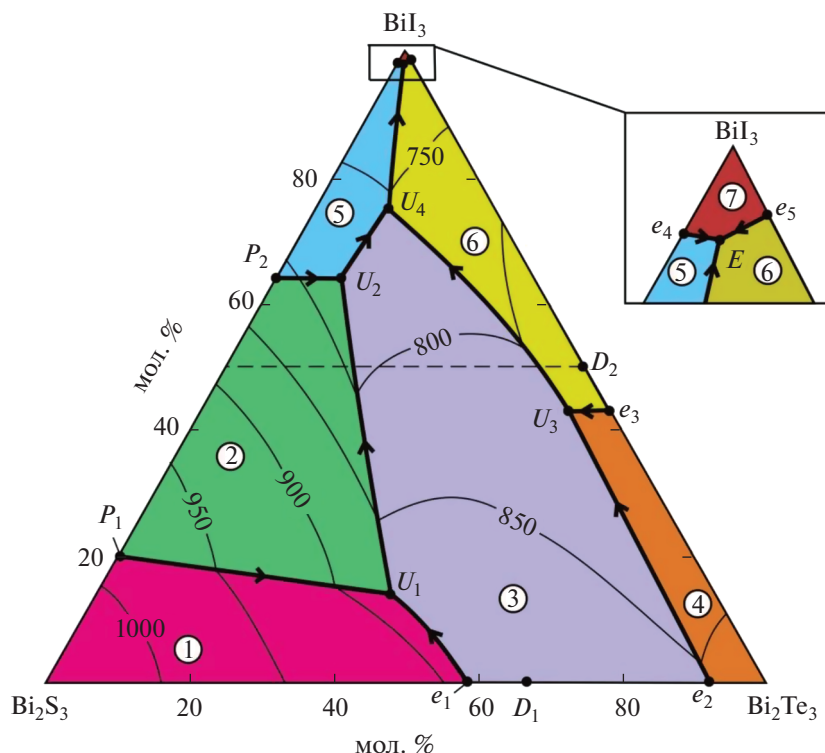


Рис. 5. Проекция поверхности ликвидуса системы А. Поля первичной кристаллизации: 1 –  $\beta_1$ ; 2 – С; 3 –  $\delta$ ; 4 –  $\beta_2$ ; 5 –  $\gamma_1$ ; 6 –  $\gamma_2$ ; 7 –  $\text{BiI}_3$ . Пунктирная прямая – разрез  $\text{BiTeI--BiSI}$ .

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 |
|-----------------|--|----------------|--------------------------|------|
|                 |  | $\text{BiI}_3$ | $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ |      |
| $D_1$           | $L \leftrightarrow \text{Bi}_2\text{Te}_2\text{S}$     | –              | 66.67                    | 898  |
| $D_2$           | $L \leftrightarrow \text{BiTeI}$                       | 50             | 50                       | 828  |
| $P_1$           | $L + \beta_1 \leftrightarrow C$                        | 20             | –                        | 990  |
| $P_2$           | $L + C \leftrightarrow \gamma_1$                       | 63             | –                        | 808  |
| $U_1$           | $L + \beta_1 \leftrightarrow \delta + c$               | 13             | –                        | 880  |
| $U_2$           | $L + C \leftrightarrow \gamma_1 + \delta$              | 64             | –                        | 775  |
| $U_3$           | $L + \beta_2 \leftrightarrow \gamma_2 + \delta$        | 43             | –                        | 807  |
| $U_4$           | $L + \delta \leftrightarrow \gamma_1 + \gamma_2$       | 74             | –                        | 753  |
| $e_1$           | $L \leftrightarrow \beta_1 + \beta_2$                  | –              | 59                       | 895  |
| $e_2$           | $L \leftrightarrow \beta_2 + \delta$                   | –              | 91                       | 853  |
| $e_3$           | $L \leftrightarrow \beta_2 + \gamma_2$                 | 43             | 57                       | 823  |
| $e_4$           | $L \leftrightarrow \gamma_1 + \text{BiI}_3$            | 97             | –                        | 670  |
| $e_5$           | $L \leftrightarrow \gamma_2 + \text{BiI}_3$            | ~99            | ~1                       | 680  |
| E               | $L \leftrightarrow \gamma_1 + \gamma_2 + \text{BiI}_3$ | ~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 ( $\beta_1 + C, C + \delta, \gamma_1 + \delta$  и  $\gamma_2 + \delta$ ), а по завершении переходных реакций  $U_1, U_2$  и  $U_4$  – трехфазные поля ( $\beta_1 + C + \delta, \gamma_1 + \delta + C$  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  $L + \gamma_2 + \delta$  и  $L + \gamma_1 + \gamma_2$  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  $L + \gamma_1 + \gamma_2$ . В области  $>50$  мол. %  $\text{BiI}_3$  кристаллизация завершается по эвтектической реакции E (668 К) и формируется трехфазное поле  $\gamma_1 + \gamma_2 + \text{BiI}_3$ .

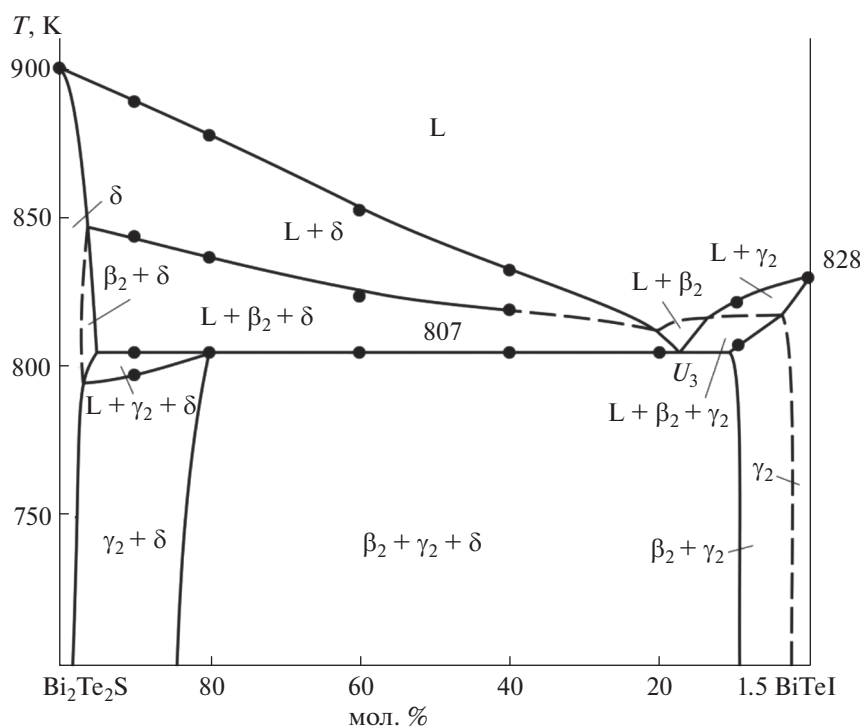


Рис. 6. Политермический разрез  $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{S}$ – $\text{BiTeI}$  фазовой диаграммы системы А.

Разрез “ $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{S}$ ”– $\text{BiI}_3$  (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 неинвариантными 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 |





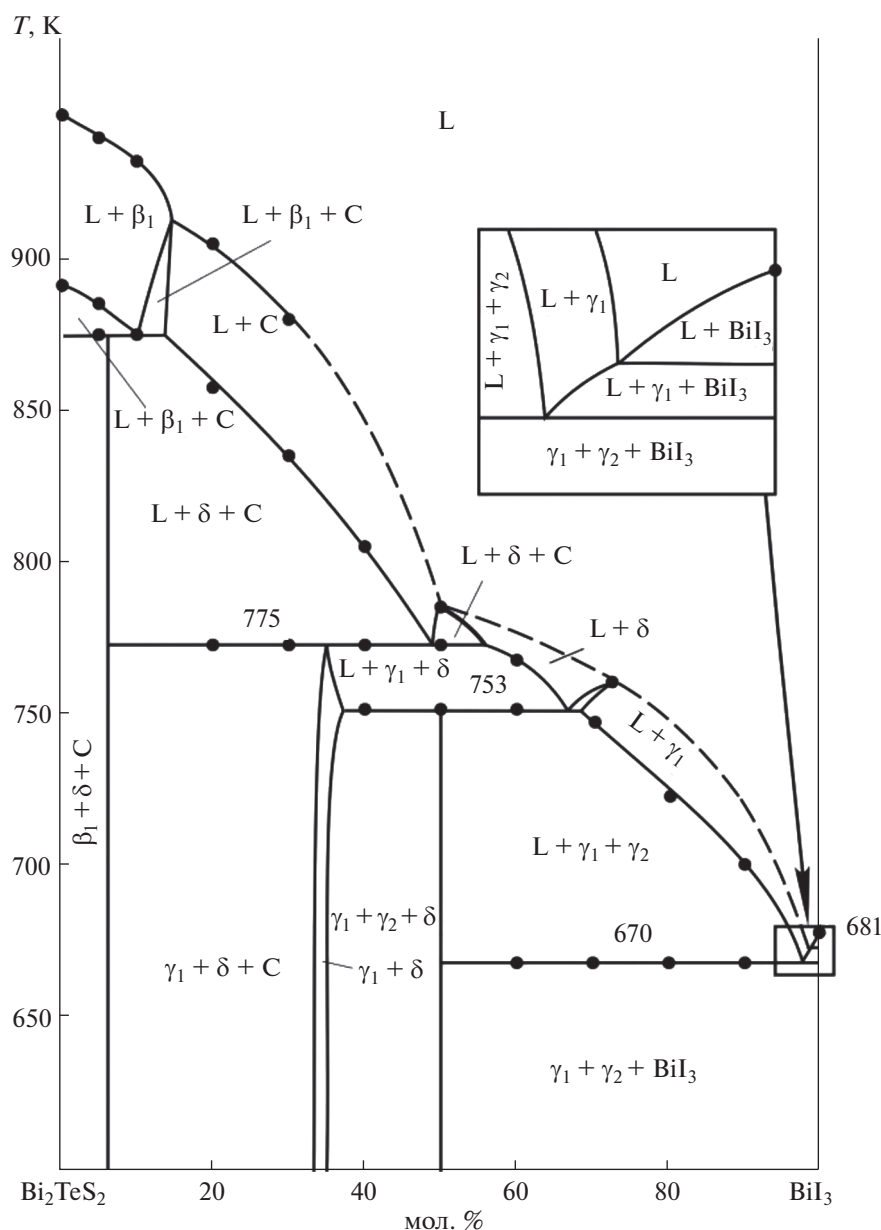


Рис. 9. Политермический разрез  $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{S}-\text{BiI}_3$  фазовой диаграммы системы А.

**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-

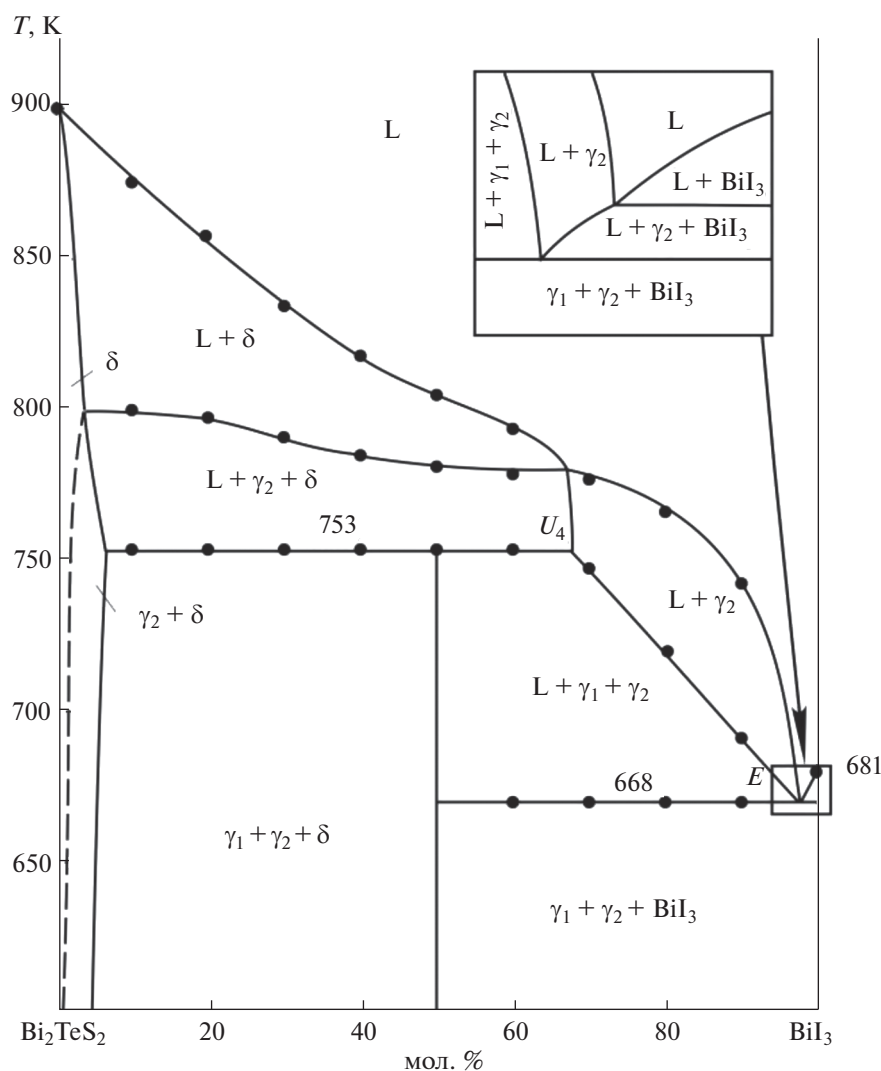


Рис. 10. Политермический разрез “ $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{S}$ ”– $\text{BiI}_3$  фазовой диаграммы системы А.

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.

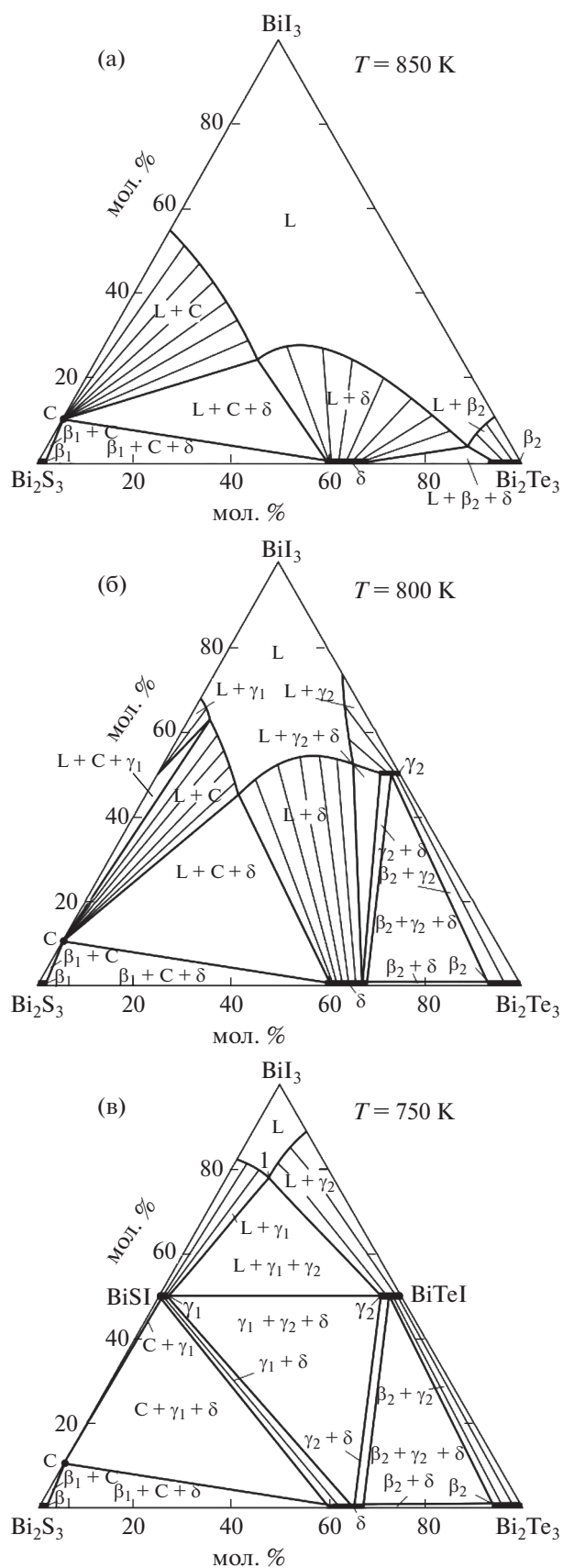


Рис. 11. Изотермические разрезы фазовой диаграммы системы А при 850 (а), 800 (б) и 750 К (в).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Герзанич Е.И., Фридкин В.М. Сегнетоэлектрики типа  $A^mV^nC^p$ . 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. Ahmadov 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. Mieke 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.