

ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ В СИСТЕМЕ $\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{-BiTeI-Te}$

З.С.АЛИЕВ, М.Б.БАБАНЛЫ

*Бакинский Государственный Университет**Babanly_mb@rambler.ru*

Методами ДТА и РФА исследованы фазовые равновесия в системе Bi-Te-I в области составов $\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{-BiTeI-Te}$. Построены некоторые политермические сечения $T - x - y$ диаграммы и проекция поверхности ликвидуса. Установлено, что эта подсистема относится к типу с четырехфазным эвтектическим равновесием. Определены координаты тройной эвтектики и область первичной кристаллизации исходных фаз Bi_2Te_3 , BiTeI и элементарного теллура.

Халькогениды и халькогалогениды р³-элементов относятся к числу важнейших функциональных материалов современной техники. Среди соединений этого класса обнаружены фазы с уникальным сочетанием полупроводниковых и сегнетоэлектрических характеристик [1, 5]. Для разработки научно обоснованных методик направленного синтеза и выращивания кристаллов этих соединений необходимы надежные данные по фазовым равновесиям соответствующих тройных систем в широких областях составов и температур.

Тройная система Bi-Te-I ранее была исследована по политермическим сечениям $\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{-BiI}_3$, $\text{BiI}_3\text{-Te}$, BiTeI-Te и $\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{-I}_2$ [5-8]. Изучению квазибинарного разреза $\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{-BiI}_3$ посвящены две работы [5-6]. По их данным $T - x$ диаграмма этой системы характеризуется образованием конгруэнтно плавящегося при 828 К тройного соединения BiTeI с узкой областью гомогенности.

По данным [7] квазибинарные разрезы $\text{BiI}_3\text{-Te}$ и BiTeI-Te относятся к простому эвтектическому типу.

Согласно [8] политермическое сечение $\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{-I}_2$ также является квазибинарным и характеризуется образованием двух конгруэнтно плавящихся теллуриодидов висмута $\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{I}_2$ (693 К) и $\text{Bi}_2\text{Te}_3 \cdot 3\text{I}_2$ (653 К). В работе сообщается о получении монокристаллов обоих соединений методом Бриджмена.

Сопоставление результатов работ [7] и [8] показывает, что они противоречат друг другу. Учитывая вышеизложенное, нами предпринято детальное исследование фазовых равновесий в системе Bi-Te-I во всей области составов.

В данном сообщении приводятся результаты по подсистеме $\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{-BiTeI-Te}$ (А).

Граничные квазибинарные системы $\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{-Te}$, $\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{-BiTeI}$ [5-6] и BiTeI-Te [7] относятся к эвтектическому типу. Изучение сплавов выборочных

составов методом ДТА подтвердили данные [5-6]. В случае же системы BiTeI-Te наши результаты несколько отличались от данных [7].

Методика эксперимента

Исходные соединения Bi_2Te_3 и BiTeI для изучения системы Bi_2Te_3 -BiTeI-Te были синтезированы прямым методом из элементарных компонентов высокой степени чистоты в вакуумированных ($\sim 10^{-3}$ Па) кварцевых ампулах. Синтез Bi_2Te_3 проводили сплавлением Bi и Te в однозонном режиме при 900 К, а BiTeI- в двухзонной наклонной печи. Температуры нижней "горячей" зоны составляла ~ 900 К, верхней "холодной" зоны – 380К. "Холодная" зона предназначалась для конденсации паров I_2 и предотвращала взрыв ампулы.

Завершенность синтеза обоих соединений контролировали методами ДТА и РФА.

Сплавы системы Bi_2Te_3 -BiTeI-Te готовили сплавлением исходных фаз - Bi_2Te_3 , BiTeI и Te в различных соотношениях в вакуумированных ампулах. Масса каждого образца составляла 0,3 г. Для приведения сплавов к равновесному состоянию, их отжигали при ~ 630 К в течении 500 ч.

Исследования проводили методами ДТА (пирометр НТР-70) и РФА (рентгенодифрактометр ДРОН-2, Cu K_{α} -излучение).

Результаты

На рис. 1 представлена Т-х диаграмма боковой составляющей BiTeI-Te системы Bi_2Te_3 -BiTeI-Te. Как видно, эта система квазибинарна и образует фазовую диаграмму эвтектического типа. Эвтектика (e_3) содержит 65 ат.% элементарного теллура и кристаллизуется при 675 К.

Рентгенофазовый анализ показал, что качественный фазовый состав всех сплавов системы (А) одинаков и состоит из трехфазной смеси Bi_2Te_3 , BiTeI и элементарного теллура. Это определяет эвтектический характер фазовых равновесий. Для определения хода эвтектических кривых и координат тройной эвтектики нами были изучены все три взаимно перпендикулярные лучевые сечения и ряд дополнительных сплавов.

Одно из изученных политермических разрезов $BiTeI$ - $Bi_{0,2}Te_{0,8}$ представлена на рис.2. Ликвидус состоит из двух ветвей, отвечающих первичной кристаллизации BiTeI и Bi_2Te_3 . Ниже ликвидуса расположены кривые совместной кристаллизации эвтектических смесей Bi_2Te_3 +BiTeI (левая ветвь) и Bi_2Te_3 +Te.

Горизонталь при 670 К отвечает неинвариантному эвтектическому равновесию

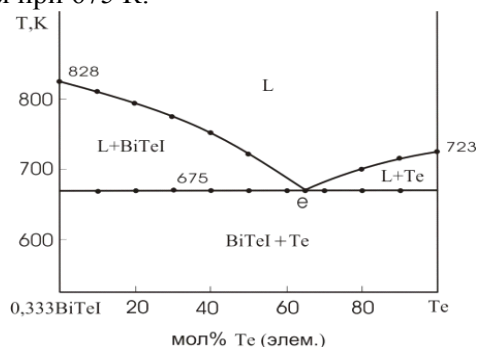
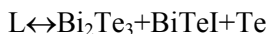


Рис.1. Квазибинарная система BiTeI-Te

Поверхность ликвидуса состоит из трех полей, отвечающих первичной кристаллизации из расплавов Bi_2Te_3 (поле 1), Te (2) и BiTeI (3) (рис.3).

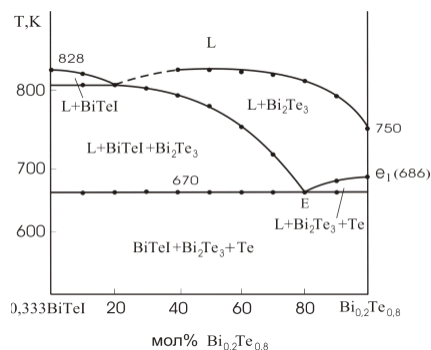


Рис.2. Политермический разрез $\text{BiTeI-Bi}_{0,2}\text{Te}_{0,8}$ системы Bi-Te-I

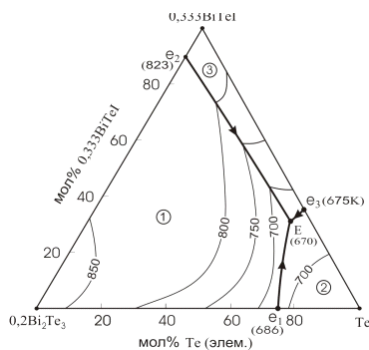
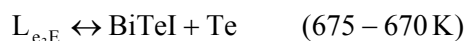
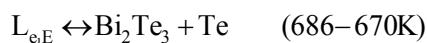


Рис. 3. Проекция поверхности ликвидуса системы $\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{-BiTeI-Te}$. Области первичной кристаллизации: 1- Bi_2Te_3 ; 2- Te ; 3- BiTeI

Кривые e_1E , e_2E и e_3E соответствуют моновариантным эвтектическим равновесиям



Тройная эвтектик E имеет состав 32 ат.% BiTeI и 63 ат.% Te .

Растворимость на основе исходных кристаллических фаз незначительна.

ЛИТЕРАТУРА

1. Zhu Liying, Zheng Xiuwen, Yin Xing, Liu Xiang, Xie Yi. A mild solution route to bismuth selenide rod-like crystals. Chem. Lett. 2003, 32 №4, p.350-351.
2. Shen Guozhen, Chem Di, Tang Koubin, Huang Liying, Qiam Yitai. Large-scale synthesis of $(\text{Bi}(\text{Bi}_2\text{S}_3)_9\text{I}_3)$ submicrometer needle-like crystals via a novel polyol route. J.Cryst.Growth. 2002. 249, №1-2, p.331-334.
3. Wolfing Bernd, Kcoc Christian, Teubner Jens, Bucher Ernst. Phys.Rev.Lett. 2001, 86, №19, p.4350-4353.
4. Sakakibara Tsutomu, Takigawa Yasuo, Kameyama Akihiro, Kurosava Kou. J.Ceram. Soc.Jap.2002, 110, №1280, p.259-263.
5. Поповкин Б.А. Автореферат диссертации док.хим.наук.М.: МГУ, 1983, 235с.
6. Tomokiyo A., Okada T., Kawanos S. Phase diagram of system $\text{Bi}_2\text{Te}_3 - \text{BiI}_3$ and crystal structure of BiTeI // Jap. J. Appl. Phys., 1977, №6, v.16, 2, p.291.
7. Евдокименко Л.Т., Цыпин М.И. – Изв.АН СССР, Неорг. материалы, 1971, т.7, №8, с.1317
8. Белоцкий Д.П., Додик С.М., Демкив О.А. //Укр.Хим.Ж., 1972, т.38, №8, с.766.

Bi₂Te₃-BiTeI-Te SİSTEMİNDƏ FAZA TARAZLIQLARI

Z.S.ƏLİYEV, M.B.BABANLI

XÜLASƏ

Bi-Te-I üçlü sisteminin Bi₂Te₃-BiTeI-Te hissəsi DTA və RFA metodları ilə öyrənilmişdir. Sistemin bəzi politermik kəsiklərinin T-x-y diaqramları və likvidus səthinin proyeksiyası qurulmuşdur. Məlum olmuşdur ki, bu tabeli sistem dördfazlı evtektik tarazlığa malikdir. Üçlü evtektikanın koordinatları, Bi₂Te₃, BiTeI və elementar tellurun ilkin kristallaşma sahələri təyin olunmuşdur.

PHASE EQUILIBRIA IN THE Bi₂Te₃-BiTeI-Te SYSTEM

Z.S.ALIYEV, M.B.BABANLY

SUMMARY

Phase equilibria in the Bi-Te-I system in Bi₂Te₃-BiTeI-Te composition area were researched using DTA and X-ray phase analysis. A liquidus surface projection and some polythermal sections of T-x-y diagram were constructed. It was established, that this subsystem has four-phase eutectic equilibrium. A co-ordinates of ternary eutectic and field of primary crystallization of the starting phases Bi₂Te₃, BiTeI and elementary tellurium are determined.