

С.Г. Дремлюженко

## Дослідження розчинності первнів підгрупи стибію в телуройодиді бісмуту

*Чернівецький національний університет імені Юрія Федьковича,  
буль. Коцюбинського, 2, м. Чернівці, 58012, Україна*

Методами фізико-хімічної аналізи досліджено розчинність первнів підгрупи стибію в  $\text{BiTeI}$ . Встановлено, що системи  $\text{BiTeI} - \text{Sb}$  і  $\text{BiTeI} - \text{Bi}$  є квазібінарними. На перетині  $\text{BiTeI} - \text{Sb}$  існує ділянка твердих розчинів, яка досягає 16 мол. % стибію. На перетині  $\text{BiTeI} - \text{Bi}$  ділянка твердих розчинів відсутня.

**Ключові слова:** фізико-хімічна аналіза,  $\text{BiTeI}$ , термічна аналіза, діаграма стану, квазібінарний розріз.

S.G. Dremlyuzhenko

## Investigation of Antimony Group Elements Solubility in Bismuth Telluroiodide

*Juriy Fedkovych Chernivtsi National University,  
2, Kotsyubynsky Str., Chernivtsi, 58012, Ukraine*

The solubility of antimony group elements in  $\text{BiTeI}$  has been studied with the use of physical and chemical analysis methods. It was found that  $\text{BiTeI} - \text{Sb}$  and  $\text{BiTeI} - \text{Bi}$  systems are quasibinary. The area of solid solutions exists on the  $\text{BiTeI} - \text{Sb}$  section, while it is absent on the  $\text{BiTeI} - \text{Bi}$  section.

**Key words:** physical and chemical analysis,  $\text{BiTeI}$ , thermal analysis, diagram of state, quasibinary slit.

*Стаття поступила до редакції 15.02.2010; прийнята до друку 19.03.2010.*

### Вступ

Структура двовимірних кристалічних сполук складається з нескінченних шарів, які чергуються. Такі речовини становлять значний інтерес, як для фундаментальної хемії, так і для прикладного матеріалознавства. Це викликано їх цікавими фізичними властивостями, такими, як анізотропія електропровідності, теплопровідності та ін. До таких речовин відносяться сполуки типу  $\text{A}^{\text{V}}\text{B}^{\text{VI}}\text{C}^{\text{VII}}$  ( $\text{A}^{\text{V}} - \text{Sb, Bi}$ ;  $\text{B}^{\text{VI}} - \text{S, Se, Te}$ ;  $\text{C}^{\text{VII}} - \text{Cl, Br, I}$ ), які поєднують в собі ряд цікавих фізичних властивостей [1-6]. Можливість отримання твердих розчинів на основі  $\text{A}^{\text{V}}\text{B}^{\text{VI}}\text{C}^{\text{VII}}$  з наперед заданими властивостями, безсумнівно, представляє практичний інтерес [7]. У даній роботі досліджено фізико-хімічну взаємодію в системі  $\text{BiTeI} - \text{A}^{\text{V}}$  з метою встановлення ділянки існування твердих розчинів на основі телуройодиду бісмуту.

### I. Експериментальна частина

Стопи в системах  $\text{BiTeI} - \text{Sb}$  і  $\text{BiTeI} - \text{Bi}$  отримували у всьому концентраційному інтервалі з кроком 5 – 10 мол. %, а в ділянці, прилеглий до телуройодиду бісмуту – з кроком 1 мол. %. Вихідною була потрійна сполука  $\text{BiTeI}$ , синтез якої проводили за методикою [8]. Стоплення телуройодиду бісмуту здійснювали прямим методом з компонентів: бісмуту ( $\text{Bi}-0000$ ), телуру ( $\text{TB}-4$ , зонноочищений) та йоду («Ч» – трикратної сублімації). Завантаження шихти проводили в наступному порядку: нижній шар – йод, середній – телур, верхній – бісмут. Топлення суміші здійснювали після вакуумування контейнера до  $10^{-5}$  тор. Нагрівання проводили зі середньою швидкістю 10 К/год до 840 К. Для перемішування розтопленої шихти використали електромагнітний вібратор. Потім температура плавно знижувалася до 473 К з наступною витримкою протягом доби, після чого відбувалося повільне охолодження в

режимі вимкненої печі. Даний режим синтезу базується на експериментальному досвіді з отримання стопів, що містять йод, і дозволяє уникнути можливого вибуху ампул. Отримана сполука  $\text{BiTeI}$  (телуройодид бісмуту) являла собою злиток сталевого кольору, з голковою кристалізацією. При зберіганні на світлі металевий блиск тьмяніє. Це явище пояснюється тим, що відбувається виділення вільного йоду з потрійної сполуки.

Сплави систем отримували з телуройодиду бісмуту, стибію+бісмуту в кварцових ампулах, поміщених у вертикальну піч. Максимальна температура в печі досягала 840 К для системи  $\text{BiTeI} - \text{Bi}$  і 950 К – для  $\text{BiTeI} - \text{Sb}$ . Для прискорення дифузії і хемічної взаємодії компонентів застосовували електромагнітний вібратор. При максимальній температурі стопи витримували протягом 48 год. Потім проводили поступове зниження температури печі: для системи  $\text{BiTeI}-\text{Sb}$  до 600–650 К, для  $\text{BiTeI}-\text{Bi}$  – до 500–550 К з наступним відпалом протягом 240 год.

Отримані зразки досліджували методами Х-променевої фазової аналізи, диференціально-термічної аналізи (ДТА), мікроструктурної аналізи (МСА) та вимірювання мікротвердості. ДТА проводили на пірометрі Курнакова з записом кривих нагрівання і охолодження. За отриманими даними знаходили залежність температури фазового переходу ( $T$ ) від мольної частки ( $x$ ) (рис. 1). МСА проводили на металомікроскопі МИМ-7 при збільшенні 600х. Фази на шліфах спостерігались чітко, не потребуючи додаткового травлення. Х-променеви фазову аналізу проведено на установці УРС-55 з використанням  $\text{Cu K}_\alpha$ -випромінювання.

## II. Результати та обговорення

За даними МСА встановлено, що у системі  $\text{BiTeI} - \text{Sb}$  однофазними є зразки з вмістом стибію до 16 мол. % (рис. 1). Дані МСА підтверджуються результатами вимірів величини мікротвердості стопів від складу суміші. Виявлено, що в цій ділянці концентрацій відбувається зростання механічної міцності полікристалів із зростанням вмісту другого компоненту.

Таким чином, діаграма стану  $\text{BiTeI} - \text{Sb}$  являє собою квазібінарний перетин з обмеженою розчинністю з боку телуройодиду бісмуту (рис. 1). Максимальна протяжність ділянки існування твердих розчинів  $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x\text{TeI}$  простягається до 16 мол. %  $\text{Sb}$ . Евтектика в системі відповідає ~ 50 мол. %  $\text{Sb}$  з температурою топлення 600 К. Нижче лінії солідуса в рівновазі знаходиться твердий розчин ( $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x\text{TeI}$ ) і стибій. Вище даної лінії і ліворуч від нонваріантної точки знаходиться ділянка, в якій кристали твердого розчину знаходяться у рівновазі з рідкою фазою. На деяких термограмах відмічаються термічні ефекти при 720 К, які, ймовірно, відповідають структурним змінам у кристалах твердого розчину на основі  $\text{BiTeI}$  [9]. Правіше від евтектичної точки знаходиться ділянка, де в рівновазі з розтопом знаходяться кристали стибію. Х-променева фазова аналіза показала, що всі стопи в однофазній ділянці кристалізуються в просторовій групі  $D_{3d}^3$  з поступовим зменшенням постійної елементарної ґратки. Отримані результати співпадають з даними роботи [7]. Система  $\text{BiTeI} - \text{Bi}$  відрізняється від попередньої тим, що вона є частковою в потрійній системі  $\text{Bi}-\text{Te}-\text{I}$ . МСА показав, що у всій ділянці взятих концентрацій зразки являються двофазними. Залежність  $T = f(x)$

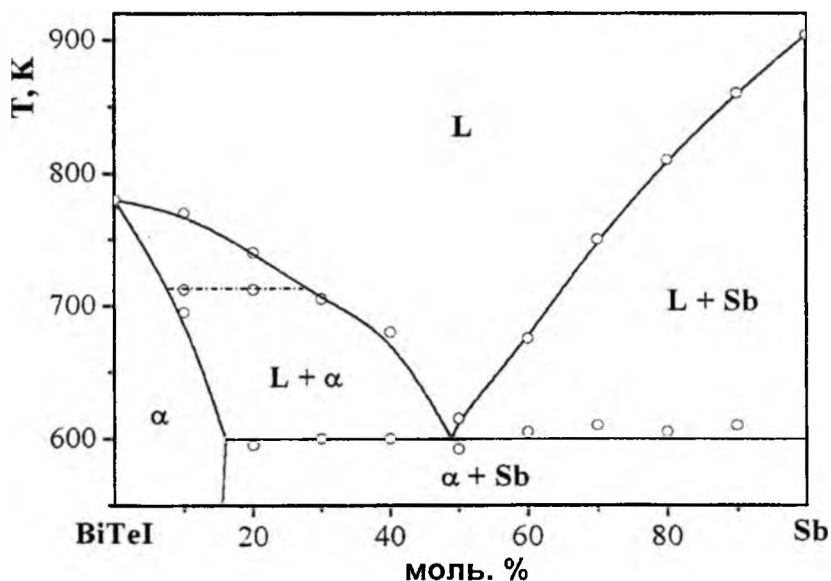


Рис. 1. Діаграма стану перетину  $\text{BiTeI} - \text{Sb}$ .

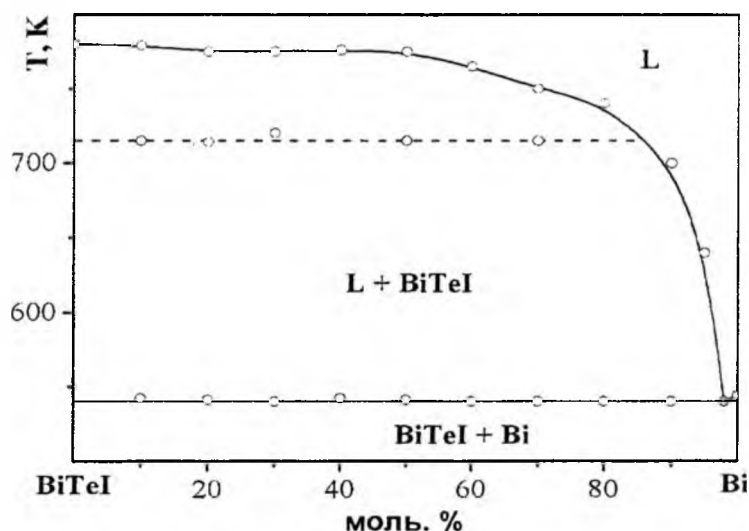


Рис. 2. Діаграма стану перетину  $\text{BiTeI} - \text{Bi}$ .

показала, що дана система відноситься до квазібінарних (рис. 2). Точка неваріантної рівноваги практично вироджена і відповідає складу 98 мол. %  $\text{Bi}$ . Зліва від неї знаходиться значна за площею ділянка, де в рівновазі з розтопом знаходяться кристали телуroidиду бісмуту. Справа розташована дуже незначна ділянка розтопу та кристалів бісмуту. Нижче від евтектичної лінії знаходиться тверда фаза, до складу якої входять  $\text{BiTeI}$  і  $\text{Bi}$ .

У системі  $\text{BiTeI} - \text{Bi}$  спостерігаються термічні ефекти при 712 К, що пояснюється структурними змінами в потрійній сполуці [9]. Ділянки

існування твердих розчинів з боку потрійної сполуки не виявлено (рис. 2).

## Висновки

За результатами дослідження методами ДТА, МСА, вимірювання мікротвердості побудовано діаграми стану систем  $\text{BiTeI} - \text{Sb}$  і  $\text{BiTeI} - \text{Bi}$ , які відносяться до систем квазібінарного типу. У системі  $\text{BiTeI} - \text{Sb}$  існує обмежена ділянка розчинності протяжністю до 16 мол. %  $\text{Sb}$ , тоді як в системі  $\text{BiTeI} - \text{Bi}$  вона відсутня.

## Література

1. **Жданкин А.П., Довгошей Н.И.** Получение и основные физические свойства монокристаллов  $\text{BiTeI}$ . // Укр. физ. журнал. – 1974. – Т.19, № 3. – С. 854 – 856.
2. **Онопко Л.В., Онопко В.В., Чепур Д.В., Довгошей Н.И.** Электрофизические свойства тонких пленок  $\text{BiTeI}$ . // Изв. высших учебн. заведений. Физика. – 1972. № 12. – С.149 – 151.
3. **Пуча Г.Д., Ковач Д.Ш., Туряница И.Д., Борец А.Н., Чепур Д.В.** Спектры поглощения кристаллов  $\text{BiTeBr}$  и  $\text{BiTeI}$ . // Укр. физ. журнал. – 1971. – Т.16, № 2. – С.276 – 278.
4. **Борец А.Н., Сливка В.Ю., Ковач Д.Ш., Пуча Г.Д.** Спектры отражения и особенности зонной структуры слоистого полупроводника  $\text{BiTeI}$ . // ФТП. – 1975. – Т.9, № 7. – С.1351 – 1357.
5. **Соболев В.Вал., Пестерев Е.В., Соболев В.В.** Диэлектрическая проницаемость  $\text{BiTeI}$  // Неорг. мат. – 2004. – Т.40, №2. – С. 172-173.
6. **Sobolev V.Val., Pesterev E.V., Sobolev V.V.** Dielectric Permittivity of Layered Semiconductor  $\text{BiTeI}$  // Phys. Low-Dim. Struct. – 2004. – N5/6. – P. 19-26.
7. **Белоцкий Д.П., Куликовская С.М., Гавриленко Н.В., Новальковский Н.П., Легета Л.В.** Синтез и физико-химические свойства сплавов разреза  $\text{BiTeI} - \text{SbTeI}$ . // Изв. АН СССР Неорг. матер. – 1977. – Т.13, № 4. – С.645 – 648.
8. **Валитова Н.Р., Алешин В.А., Поповкин Б.А., Новоселова А.В.** Изучение  $p - T - x$  фазовой диаграммы системы  $\text{BiI}_3 - \text{Bi}_2\text{Te}_3$ . // Изв. АН СССР Неорг. матер. – 1976. – Т.12, № 2. – С.225 – 228.
9. **Евдокименко Л.Т., Ципин М.М.** Влияние галогенов на структуру и свойства сплавов на основе  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  // Изв. АН СССР Неорг. матер. – 1971. – Т.7, № 8. – С.1317–1320.

**Дремлюженко С.Г.** – кандидат хімічних наук, старший науковий співробітник кафедри фізики напівпровідників.

**Рецензент**

**Шийчук О.В.** – доктор хімічних наук, професор кафедри теоретичної та прикладної хемії Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника.