
УДК 537.322.11, 544.344.015.4-17.

Круглов І.А.^{1,2}, Сєребряная Н.Р.^{1,2}, Півоваров Г.І.¹, Бланк В.Д.^{1,2}

¹Технологічний інститут надтвердих і нових вуглецевих матеріалів
Міністерства освіти та науки РФ, вул. Центральна, 7а, Троїцьк, 142190, Росія

²Московський фізико – технічний інститут, Інститутський пров., 9,
Долгопрудний, 141700, Росія

МЕТАСТАБІЛЬНА ФАЗА Bi_2Te_3 -m, ОТРИМАНА БЕЗПОСЕРЕДНЬО З ОКРЕМИХ ЕЛЕМЕНТІВ

Метастабільну фазу Bi_2Te_3 -m отримано зі стехіометрично змішаних окремих елементів (Bi і Te) методами високого тиску і високої температури (HPHT) та механічного легування. Для пояснення структури нової фази використано уточнення за Ритвельдом. Виміряно густину і твердість зразків. Однорідність початкових і метастабільних фаз досліджено за допомогою скануючої електронної мікроскопії (СЕМ). Температурна область стабільності Bi_2Te_3 -m визначена із застосуванням диференційної скануючої калориметрії. Виміряно термоелектричні властивості Bi_2Te_3 -m.

Ключові слова: індукований тиском фазовий перехід, рентгенівська дифракція, термоелектричний матеріал, механічне легування.

A Bi_2Te_3 -m metastable phase has been obtained from the stoichiometrically mixed separate elements (Bi and Te) by the HPHT- treatment and mechanical alloying methods. Structure of the new phase has been clarified by Rietveld refinement. The density and hardness of the samples have been measured. The homogeneity of initial and metastable phases was investigated by the scanning electron microscopy (SEM). The temperature region of Bi_2Te_3 -m stability was defined by the differential scanning calorimetry. The thermoelectric properties of Bi_2Te_3 -m have been measured.

Key words: pressure-induced phase transition, x-ray diffraction, thermoelectric material, mechanical alloying.

Вступ

Телурид вісмуту широко застосовується як базовий матеріал в системах термоелектричного охолодження й перетворювачах тепла в електричну енергію за кімнатних температур, тому дослідження його властивостей має особливе значення. Останнім часом вивчено залежності електричного опору, теплопровідності й термоЕРС (коефіцієнта Зеєбека) [1, 2, 3], а також опору й коефіцієнта Холла [4] Bi_2Te_3 від тиску аж до 10 ГПа. Експериментальне дослідження проведено аж до 29 ГПа в камерах високого тиску з алмазними ковадлами [5, 6, 7], де виявлені зворотні індуковані тиском фази; експериментальні дані підтверджено теоретичними розрахунками [7]. Досліджені структури й об'ємні властивості нових фаз [3, 5]. Виявлено цікаві електронні властивості Bi_2Te_3 . Наприклад, спостерігався електронний топологічний перехід в Bi_2Te_3 за високого тиску [8], виявлено структурний фазовий перехід Bi_2Te_3 з нормального стану в надпровідний [9]. Атомна структура останньої фази визначалася шляхом оптимізації методом рою часток [10].

Раніше метастабільна фаза Bi_2Te_3 спостерігалася після обробки високим тиском і високою температурою (НРНТ) за тиску $P > 6$ ГПа й температури $T > 800$ °С [11]. У пропонуваній роботі ми досліджували утворення цієї фази з окремих елементів (Bi і Te) у стехіометричному співвідношенні шляхом різкого охолодження за високого тиску й високих температур. Ми досліджували стабільність, структурні й термоелектричні властивості метастабільної фази в умовах навколишнього середовища. Автори роботи [11] позначили виявлену фазу як Bi_2Te_3 II, але це позначення надалі було використано для іншої індукованої тиском фази [6], тому ми позначили цю фазу як Bi_2Te_3 -т (метастабільну).

Експериментальна частина

Раніше метастабільну фазу Bi_2Te_3 -т одержували з вихідної сполуки Bi_2Te_3 (I) [11]. Для підвищення термоелектричної добротності було запропоновано синтезувати метастабільну фазу Bi_2Te_3 -т безпосередньо з вихідних елементів під тиском. Як вихідні елементи були взяті вісмут і телур (Aldrich: Bi 99.999%, Te 99.999%). Зливки Bi і Te , узяті в стехіометричному співвідношенні, були подрібнені й розтерті в ступці. Із цих матеріалів нами було синтезовано метастабільна фаза високого тиску методом різкого охолодження після терморезистивного нагрівання електричним струмом апарата високого тиску «ковадло з порожниною» [12]. Швидкість охолодження зразка становила $\approx 60^{\circ}C$ /хв, а швидкість зниження тиску в реакційній камері ≈ 1 ГПа/хв.

Механічне легування застосовувалося для одержання нових фаз Bi_2Te_3 з більш високою добротністю (ZT), але за більш низьких тисків [13, 14] за допомогою планетарного млина АГО-2У. Щоб уникнути можливого забруднення оброблюваних матеріалів киснем і водяною парою, усі процедури із сумішами виконувалися в рукавичному боксі, заповненому аргоном чистотою не менше 0.1 частин/млн. Стехіометричну суміш порошоків вісмуту й телуру поміщали в барабани млина. Кульки з карбіду вольфраму WC6 діаметром 10 мм, вагою 6.2 г використовували як тіла, що перемелюють, для створення високих тисків і температур під час зіткнення кульок.

Появу метастабільної фази Bi_2Te_3 -т було визначено шляхом порівняння дифрактограм Bi_2Te_3 -т і Bi_2Te_3 (I). Дифрактограму Bi_2Te_3 -т, отриману після різкого охолодження за 7.7 ГПа й $700^{\circ}C$ з оригінального сплаву Bi_2Te_3 (I), була прийнято за стандарт нової фази. Порошкові рентгенівські дифрактограми отримано за допомогою дифрактометра ARL X'TRA (Cu - K_{α} випромінювання) з твердотільним ($Si(Li)$) напівпровідниковим детектором.

При цьому зразки одержували трьома різними способами:

1. Обробкою стехіометричної суміші Bi і Te за тиску 7.7 ГПа й температури 700 °С у гідравлічному пресі.
2. Механічним легуванням стехіометричної суміші Bi і Te при швидкості обертання млина 1090 обертів/хв і часу витримки 1 година.
3. Спінанням механічно легованого порошку Bi_2Te_3 (I) за тиску 5.5 ГПа й температури 600 °С.

Обговорення результатів

Дифрактограми метастабільної фази Bi_2Te_3 -т показано на рис. 1.

З використанням першого й третього методів, вихід Bi_2Te_3 -т становив 100%. Можна твердити, що це нова фаза, оскільки положення й інтенсивність піків змінюються. Після механічного легування (другий метод) ми можемо зробити висновок, що в барабанах

планетарного млина є суміш початкової й метастабільної фаз (рис. 1, № 3), тому що відбиття, які відповідають Bi_2Te_3 (I), втрачають свою інтенсивність (порівнянно з дифрактограмою початкової фази), але починають з'являтися піки метастабільної фази (у порівнянні з дифрактограмами 2 або 4). Аналіз методом Ритвельда показав, що 20-30% першої фази в метастабільній фазі перетворюються після механічного легування. Дифракційні піки зразка, отриманого третім методом, були широкими, тобто когерентна область дуже мала (50 нм). Нова фаза Bi_2Te_3 -*m* не є механічною сумішшю двох елементів, оскільки дифрактограми не містять окремих піків вісмуту й телуру.

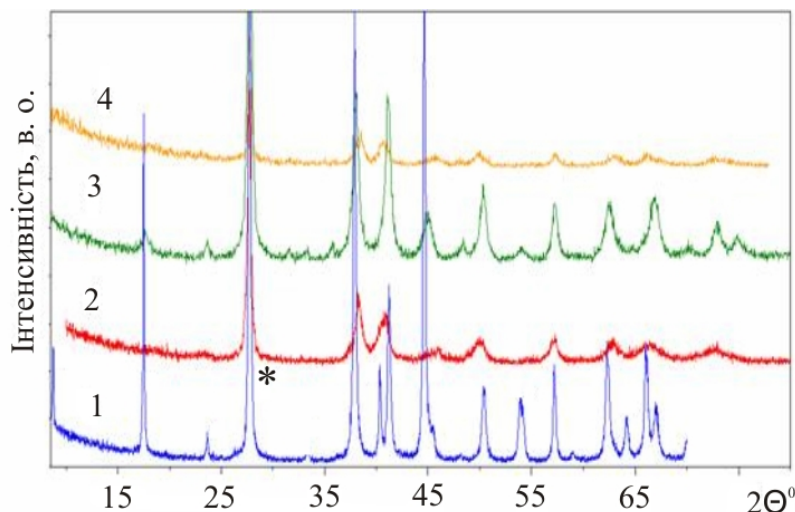


Рис. 1. Рентгенівські дифрактограми фази Bi_2Te_3 -*m*, отриманої трьома різними способами. 1) початкова Bi_2Te_3 (I); 2) Bi_2Te_3 -*m*, отримана першим методом; 3) суміш Bi_2Te_3 (I) і Bi_2Te_3 -*m*, отримана другим методом; 4) Bi_2Te_3 -*m*, отримана третім методом. Ніякого прояву Bi_2Te_3 (I) у схемах (2) і (4) не виявлено. Тільки один найбільш високий пік (близько $2\theta \sim 280$) початкової фази збігається з піком нової фази (позначено зірочками *). Інтенсивність – у довільних одиницях.

Параметри комірки початкової й метастабільної фаз показано в таблиці 1. Різниця в об'ємах становить 0.6%.

Таблиця 1.

Параметри Bi_2Te_3 (I) і Bi_2Te_3 -*m*.

Фаза	Просторова група	a , Å	c , Å	V , Å ³	ρ , г/см ³
Bi_2Te_3 (I)	$R\bar{3}m$	4.40	30.44	509.28	7.834
Bi_2Te_3 - <i>m</i>	$R3m$	4.42	29.84	503.87	7.962

Методом підгонки за Ритвельдом (Fullprof software [15]) уточнено параметри елементарної комірки і координати телуру й вісмуту. Виконано двофазне моделювання, внесок початкової й метастабільної фаз становив 6.2% і 93.8% відповідно. Фактор надійності визначення структури $R_{bragg} \sim 10\%$ розрахований, виходячи з положень дифракційних відбиттів (рис. 2).

Відстань $Te - Te$ різко змінюється (від 4.54 Å до 3.15 Å) (табл. 2) і наближається до ковалентного зв'язку $Te - Te$ (сума ковалентних радіусів Te , 2.74 Å), що свідчить про зміцнення ковалентного зв'язку метастабільної модифікації Bi_2Te_3 -*m*.

Мікротвердість нової метастабільної фази було виміряно й становить (1.5 ± 0.2) ГПа, що майже ідентично твердості початкової фази ($H = 1.7$ ГПа).

Теплові властивості Bi_2Te_3 -*m* вивчено за допомогою диференційного скануючого калориметра DSC 8000 (Perkinelmer). Виміри проводилися за нагрівання зі швидкістю $20^\circ\text{C}/\text{хв}$ у діапазоні температур $50 \div 380^\circ\text{C}$. Під час нагрівання виявлено виділення тепла (рис. 3, крива «Перше вимірювання») після 80°C (екзотермічний ефект), інтенсивність якого зростає з підвищенням температури до 230°C . Екзотермічний ефект повільно знижується після 230°C . Крива «Друге вимірювання» (рис. 3) показує, що екзотермічний ефект у зразку відсутній і Bi_2Te_3 (I) за цих температур стабільний. Це означає, що фаза Bi_2Te_3 -*m* стабільна до 80°C і зворотний перехід припиняється за 230°C .

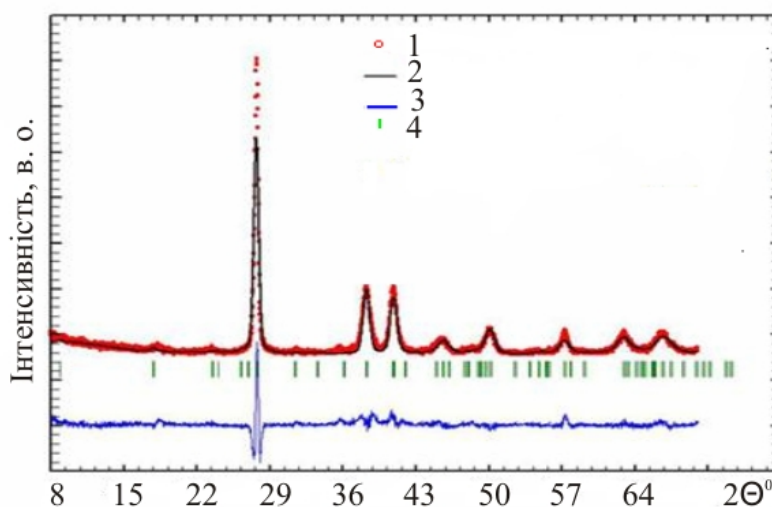


Рис. 2. Результати аналізу за Ритвельдом двофазної діаграми Bi_2Te_3 .

1 – експериментальна дифрактограма; 2 – розрахункова дифрактограма; 3 – різниця між експериментальною й розрахунковою дифрактограмами; 4 – позиція Брегга

Таблиця 2

Координати атомів і відстані між ними в Bi_2Te_3 (I) і Bi_2Te_3 -*m*.

Фаза	Елемент	x	y	z	Іонний радіус, Å	Ковалентний радіус, Å	Атомний радіус Å,	Атоми	Відстані Å,
Bi_2Te_3 (I)	Bi_1	0	0	0.40	1.60	1.46	1.70	$Bi_1 - Te_1$	3.07
	Te_1	0	0	0.79	1.40	1.37	1.60	$Bi_1 - Te_2$	3.65
	Te_2	0	0	0				$Bi_1 - Bi_2$	3.26
Bi_2Te_3 - <i>m</i>	Bi_1	0	0	0.20				$Bi_1 - Te_1$	3.15
	Bi_2	0	0	0.59				$Bi_2 - Te_2$	3.36
	Te_1	0	0	0.79				$Te_3 - Te_2$	3.32
	Te_2	0	0	0				$Te_3 - Te_1$	3.15
	Te_3	0	0	0.39					3.21

Коефіцієнт Зеебека (α), електропровідність (σ) і теплопровідність (κ) було виміряно методом Хармана (прямий метод одержання добротності (ZT) матеріалу) [16] (табл. 3). Отримано істотне зниження коефіцієнта ZT в Bi_2Te_3 -*m* (зразок *n* – типу).

Можна зробити висновок, що метастабільна фаза Bi_2Te_3 -*m* виникає під час обробки високим тиском – високою температурою. Процес механічного легування лише активує фазовий перехід, оскільки тиску, створюваного планетарним млином, недостатньо для повного перетворення. Додатки Bi_2Te_3 -*m* здатні як підвищити, так і понизити термоЕРС об'ємних матеріалів, оскільки ZT не є аддитивною величиною. Під час фазового переходу симетрія змінюється (центр симетрії втрачається), а шарувата структура зберігається. Фазовий перехід також змінює чергування атомних шарів ($-Bi-Te-Te-Te-Bi-$). Слід зазначити, що Bi_2Te_3 -*m* є стабільною в нормальних умовах і має ромбоєдричну структуру на відміну від індукованих тиском зворотних фаз Bi_2Te_3 , одержуваних *in situ* за кімнатних температур [5, 6, 7]. Таке низьке значення ZT в Bi_2Te_3 -*m* можна пояснити посиленням ковалентного зв'язку між атомами *Te*.

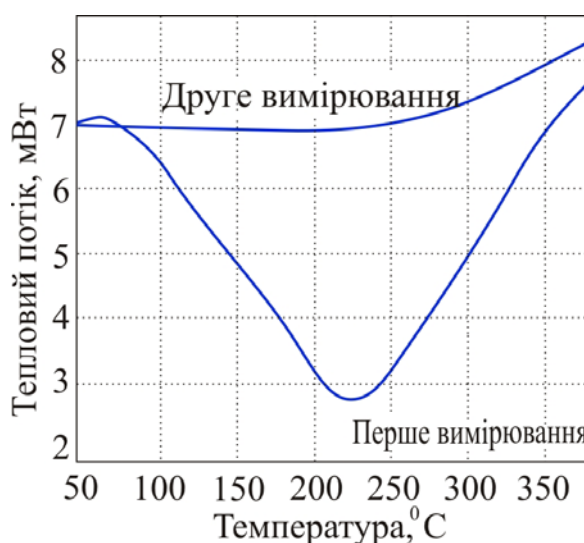


Рис. 3. Зворотний перехід Bi_2Te_3 -*m* \rightarrow Bi_2Te_3 (I).

Таблиця 3

Термоелектричні властивості Bi_2Te_3 -*m* і Bi_2Te_3 (I)

Усі дані наведено за температури 300 К	Bi_2Te_3 (I)	Bi_2Te_3 - <i>m</i>
α , мкВ/ К	(274±14)	(72±4)
σ , 1/(Ом*см)	(1100±60)	(850±40)
κ , Вт/(м* К)	(1.45±0.07)	(2.06±0.1)
Z , (10^{-3} 1/ К)	(1.8±0.2)	(0.25±0.03)

Висновки

Метастабільну фазу Bi_2Te_3 -*m* було отримано методом прямого синтезу за високого тиску й високої температури стехіометрично змішаних окремих елементів за 7.7 ГПа та 700 °С. Попереднє механічне легування порошку Bi_2Te_3 (I) дає можливість одержати компактний матеріал з 100% виходом Bi_2Te_3 -*m* за більш низького тиску 5.5 ГПа й температурі 600 °С. Ця фаза стабільна в нормальних умовах і відрізняється від усіх інших індукованих тиском фаз Bi_2Te_3 , отриманих авторами робіт [5-7]. Проведено уточнення структури Bi_2Te_3 -*m*; визначено позиції атомів у метастабільній структурі. Твердість (1.7 ГПа) Bi_2Te_3 -*m* така ж, як в Bi_2Te_3 (I) у межах експериментальної помилки. Зміна об'єму становить 0.6%, тобто метастабільна фаза

щільніша, ніж початкова фаза. Фаза Bi_2Te_3 -т стабільна до 80 °С за атмосферного тиску. Значення добротності метастабільної фази нижче, ніж у початкової фази, і становить $(0.25 \pm 0.003) \cdot 10^{-3}$ 1/К. Нова фаза характеризується напівметалічними властивостями, що може призвести до зниження коефіцієнта ZT .

Подяка. Це дослідження виконане за підтримки Міністерства освіти та науки Російської Федерації (Грант № 16.523.11.3002). Автори висловлюють подяку А. Сорокіну за вимірювання коефіцієнта Зеєбека, термо- і електропровідності.

Література

1. S.V. Ovsyannikov, V.V. Shchennikov, and G.V. Vorontsov, Giant Improvement of Thermoelectric Power Factor of Bi_2Te_3 Under Pressure, *J. Appl. Phys.* 104, 053713 (2008).
2. M.K. Jacobsen, S.V. Sinogeikin, R.S. Kumar, and A.L. Cornelius, High Pressure Transport Characteristics of Bi_2Te_3 , Sb_2Te_3 , and $BiSbTe_3$, *J. Phys. Chem. Solids* 73, 1154 – 1158 (2012).
3. L. G. Khvostantsev, A. I. Orlov, N. Kh. Abrikosov, T. E. Svechnikova, and S. N. Chizhevskaya, Thermoelectric Properties and Phase Transitions in Bi_2Te_3 Under Hydrostatic Pressure up to 9 GPa and Temperature up to 300 °C, *Phys. Status Solidi A* 71, 49 – 53 (1982).
4. S. J. Zhang, J. L. Zhang, X. H. Yu, J. Zhu, P. P. Kong, S. M. Feng, Q. Q. Liu, L. X. Yang, X. C. Wang, L. Z. Cao, W. G. Yang, L. Wang, H. K. Mao, Y. S. Zhao, H. Z. Liu, X. Dai, Z. Fang, S. C. Zhang, and C. Q. Jin, The Comprehensive Phase Evolution for Bi_2Te_3 Topological Compound as Function of Pressure, *J. Appl. Phys.* 111, 112630 (2012).
5. M. Einaga, A. Ohmura, A. Nakayama, F. Ishikawa, Y. Yamada, and S. Nakano, Pressure-Induced Phase Transition of Bi_2Te_3 to a bcc Structure, *Phys. Rev. B* 83, 092102 (2011).
6. A. Nakayama, M. Einaga, Y. Tanabe, S. Nakano, F. Ishikawa, and Y. Yamada, Structural Phase Transition in Bi_2Te_3 Under High Pressure, *High Pressure Research* 29(2), 245 – 249 (2009).
7. R. Vilaplana, O. Gomis, F. J. Manjon, A. Segura, E. Perez-Gonzalez, P. Rodriguez-Hernandez, A. Munoz, J. Gonzalez, V. Marin-Borras, V. Munoz-Sanjose, C. Drasar, and V. Kucek, High Pressure Vibrational and Optical Study of Bi_2Te_3 , *Phys. Rev. B* 84, 104112 (2011).
8. A. Polian, M. Gauthier, S. M. Souza, D. M. Triches, J. Cardoso de Lima, and T. A. Grandi, Two-Dimensional Pressure-Induced Electronic Topological Transition in Bi_2Te_3 , *Phys. Rev. B* 83, 113106 (2011).
9. Ильина М.А. Сверхпроводимость теллурида висмута, / М.А. Ильина, Е.С. Ицкевич // Физика твердого тела – 13, 2098 – 2100 (1972).
10. L. Zhu, H. Wang, Y. Wang, Jian Lv, Ya. Ma, Q. Cui, Y. Ma, and G Zou, Substitutional Alloy of Bi and Te at High Pressure, *Phys. Rev. Lett.* 106, 145501 (2011).
11. Полиморфизм теллурида висмута при высоких давлениях и температурах, / Е.Я. Атабаева, Е.С. Ицкевич, С.А. Машков [и др.] // Физика твердого тела – 10, 43 (1968).
12. S. G. Buga, N. R. Serebryanaya, G. A. Dubitskiy, E. E. Semenova, V. V. Aksenonkov, V. D. Blank, Structure and Electrical Properties of Sb_2Te_3 and $Bi_{0.4}Sb_{.6}Te_3$ Metastable Phases Obtained by HPHT Treatment, *High Pressure Research* 31 (1), 86–90 (2011).
13. M. Zakeri, M. Allahkarami, Gh. Kavei, A. Khanmohammadian, and M. R. Rahimipour, Synthesis of Nanocrystalline Bi_2Te_3 via Mechanical Alloying, *J. Mat. Proc. Techn.* 209, 96–101 (2009).

14. F. Yu, B. Xu, J. Zhang, D. Yu, J. He, Zh. Liu, and Yo. Tian, Structural and Thermoelectric Characterizations of High Pressure Sintered Nanocrystalline Bi_2Te_3 Bulks, *Mat. Res. Bull*, 47, 1432 – 1437 (2012).
15. J. Rodriguez – Carvajal, Recent Developments of the Program FULLPROF, in *Commission on Powder Diffraction (IUCr) Newsletter* 26, 12 (2001).
16. T. M. Tritt, *Recent Trends in Thermoelectric Materials I*, (2001), p. 45 – 47.

Надійшла до редакції 11.06.2013