

ПОЛУЧЕНИЕ НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО  $Bi_2Te_3$   
МЕТОДОМ СОЛЬВОТЕРМАЛЬНОГО  
СИНТЕЗА С МИКРОВОЛНОВЫМ  
НАГРЕВОМ И ГОРЯЧЕГО  
ИЗОСТАТИЧЕСКОГО ПРЕССОВАНИЯ

Марадудина О.Н.<sup>1</sup>, Любушкин Р.А.<sup>1</sup>, Лойковски В.<sup>2</sup>, Иванов О.Н.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Объединенный исследовательский центр «Диагностика структуры и свойств наноматериалов», Белгородский государственный университет,  
ул. Победы, 85, Белгород, 308015, Россия;

<sup>2</sup>Институт физики высоких давлений, Польская академия наук,  
ул. Соколовска 29/37, Варшава, 01-142, Польша)

---

- Наноструктурный материал на основе  $Bi_2Te_3$  получен методами сольвотермального синтеза с микроволновым нагревом и горячего изостатического прессования. Найдены оптимальные условия синтеза нанопорошка  $Bi_2Te_3$ . Установлено, что горячее изостатическое прессование нанопорошков при температуре 300°C и давлении 2, 4, 6 и 8 ГПа позволяет получить однородный и плотный материал на основе  $Bi_2Te_3$  со средним размером зерна от 60 до 100 нм.

## Введение

Термоэлектрические материалы представляют интерес для применения в устройствах генерирования электроэнергии и твердотельного охлаждения благодаря многим привлекательным свойствам (длительный ресурс, отсутствие выделения токсичных газов, подвижных деталей, небольшой объем техобслуживания и т.д.). В настоящее время соединения на основе теллурида висмута известны как самые лучшие термоэлектрические материалы для применений вблизи комнатной температуры. Сплавы на основе  $Bi_2Te_3$  приемлемы для некоторых специальных применений, но гораздо в меньшей степени для промышленного охлаждения в большом масштабе. Ряд исследований сконцентрирован на оптимизации состава, легировании другими тяжелыми металлами, оптимизации конструкции устройства и т.д. с целью улучшения термоэлектрических свойств материалов на основе  $Bi_2Te_3$ . Однако заметного улучшения термоэлектрического КПД этих материалов не произошло, и безразмерная добротность ( $ZT$ ) в течение многих лет была равна примерно единице.

Согласно теоретическим и экспериментальным исследованиям, термоэлектрические наноматериалы, такие как квантовые ямы, сверхрешетки, квантовые проволоки, нанозернистые тонкие пленки, объемные нанокompозиты, демонстрируют гораздо более высокие коэффициенты термоЭДС, чем их традиционные альтернативы [1-4].

Объемные наноструктурные материалы считаются сегодня одними из перспективных термоэлектрических материалов. Для изготовления наноструктурных термоэлектрических материалов с воспроизводимыми и улучшенными свойствами следует разработать специальную технологию.

Один из технологических подходов основан на следующих двух этапах [5].

1. Синтез нанопорошка термоэлектрического материала с желаемой структурой, фазовым и элементным составом, размером и формой частиц и т.д.
2. Уплотнение синтезированного нанопорошка с применением прессования и высокотемпературной обработки для сохранения наноструктуры и получения плотного

образца с достаточно высокой механической прочностью и термоэлектрическими параметрами.

В настоящей работе такая технология на основе сольвотермального синтеза с микроволновым нагревом и горячего изостатического прессования использована для получения наноструктурного материала на основе  $Bi_2Te_3$ .

### Экспериментальная процедура

Нанопорошки теллурида висмута были получены методом сольвотермального синтеза с микроволновым нагревом в замкнутом реакторе ERTEC (Модель 02-02). Как известно, по сравнению с традиционными методами, микроволновой нагрев имеет преимущества очень малой продолжительности, простоты и энергоэффективности, небольшого размера частиц продуктов, узкого диапазона распределения размеров частиц и высокой чистоты [6].

В качестве исходных компонентов использовались чистые для анализа  $Bi_2O_3$ ,  $TeO_2$  и этиленгликоль. Применялся 110 мл автоклав из нержавеющей стали с вкладышем из тефлона, а температура регулировалась при помощи термостата с регулированием температуры цифрового типа. Микроволновой нагрев проводился в 300 Вт микроволновой печи с рабочей частотой 2450 кГц.

Этиленгликоль применялся как растворитель и восстановитель в ходе реакции. Для определения оптимальных условий реакции применялись несколько маршрутов синтеза (таблица 1). После синтеза продукт реакции (черный осадок) промывали спиртом, а затем центрифугировали и просушивали.

Морфологию и структуру синтезированного порошка характеризовали при помощи рентгеновской дифракции с применением дифрактометра Rigaku Ultima IV в излучении  $CuK\alpha$ , просвечивающего электронного микроскопа JEM-2010 и растрового электронного микроскопа Цейсса LEO 1530.

Синтезированные нанопорошки подвергали горячему изостатическому прессованию при температуре 300°C в течение 5 минут. Применялось давление 2, 4, 6 и 8 ГПа. Затем микроструктура уплотненного материала была исследована при помощи рентгеновской дифракции, растрового электронного микроскопа и энергорассеивающего рентгеновского микроанализа с применением растрового электронного микроскопа Quanta 600 FEG.

### Результаты и дискуссия

Фазовые составы образцов порошка, синтезированные в различных условиях, представлены в таблице 1.

Анализ рентгенограмм, проведенный при комнатной температуре, показывает, что сольвотермальный синтез с микроволновым нагревом позволяет получать однофазные порошки состава  $Bi_2Te_3$  (группа пространственной симметрии  $R-3m$ ) со следующими параметрами: температура 250°C, давление 15 атм, длительность синтеза 50 мин, при соотношении  $Bi_2O_3$  и  $TeO_2$  равном 1:1. Дифракционные пики порошка  $Bi_2Te_3$  можно точно индексировать с помощью стандартных дифракционных плоскостей гексагонального  $Bi_2Te_3$ . Этот порошок, синтезированный в оптимальных условиях, был использован для дальнейшего исследования.

Морфология порошка  $Bi_2Te_3$  исследована при помощи растрового электронного микроскопа (РЭМ) (рис. 1). Установлено, что после синтеза порошок состоит из агломерата частиц среднего размера 200 нм. Изображение, полученное с помощью просвечивающего электронного микроскопа (ПЭМ) на рис. 2, показывает типичную морфологию порошков,

полученных при помощи сольвотермального синтеза с микроволновым нагревом. Видно, что порошок содержит наночастицы среднего размера около 30 нм.

Таблица 1

Параметры и результаты сольвотермального синтеза порошков с микроволновым нагревом

Реагенты	Параметры синтеза	Фазовый состав
Этиленгликоль – 60 мл $m(Bi_2O_3)$ – 4.6 г $m(TeO_2)$ – 2.3 г	Температура – 280°C Давление – 25 атм Длительность реакции – 100 мин	$Bi_2Te_3$ , $Bi$ , $BiTe$
Этиленгликоль – 60 мл $m(Bi_2O_3)$ – 4.6 г $M(TeO_2)$ – 3 г	Температура – 280°C Давление – 37 атм Длительность реакции – 45 мин	$Bi_2Te_3$ , $Bi$ , $Te$
Этиленгликоль – 60 мл $m(Bi_2O_3)$ – 2.3 г $m(TeO_2)$ – 1.5 г	Температура – 250°C Давление – 30 атм Длительность реакции – 35 мин	$Bi_2Te_3$ , $Bi$ , $Bi_4Te_3$
Этиленгликоль – 60 мл $m(Bi_2O_3)$ – 2.3 г $m(TeO_2)$ – 2.3 г	Температура – 250°C Давление – 15 атм Длительность реакции – 50 мин	$Bi_2Te_3$
Этиленгликоль – 60 мл $m(Bi_2O_3)$ – 2.3 г $m(TeO_2)$ – 2.45 г	Температура – 250°C Давление – 20 атм Длительность реакции – 35 мин	$Bi_2Te_3$ , $Bi_4Te_3$

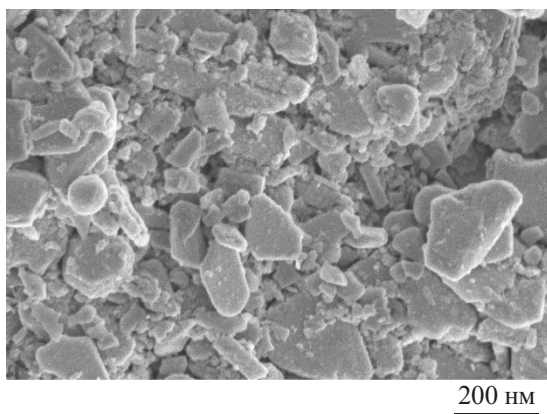


Рис. 1. Морфология порошка  $Bi_2Te_3$ , исследованная при помощи РЭМ.

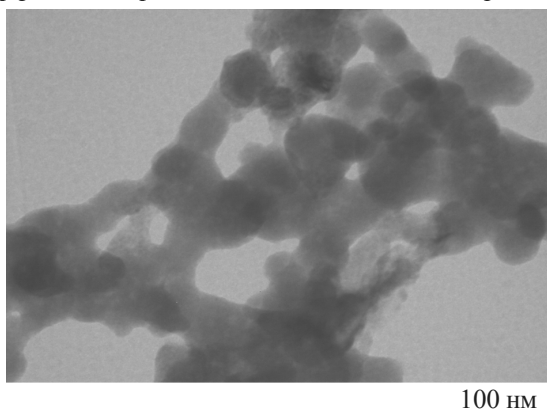


Рис. 2. Нанокристаллы порошка  $Bi_2Te_3$ , исследованные при помощи ПЭМ.

Образование гексагональных нанопластин  $Bi_2Te_3$  может быть вызвано их анизотропной структурой. Известно, что кристалл  $Bi_2Te_3$  состоит из 15 слоев, уложенных вдоль оси  $c$ , и представляет собой комбинацию трех блоков гексагональных слоев, где каждый блок состоит из пяти атомов ( $Te_1-Bi-Te_2-Bi-Te_1$ ). Связь внутри слоя  $Te_1-Bi-Te_2-Bi-Te_1$  считается ковалентной, тогда как связь между слоями  $Te_1-Te_1$  осуществляется за счет сил Ван-дер-Ваальса [7].

Рентгенограммы образцов, уплотненных методом горячего изостатического прессования при 2, 4, 6 и 8 ГПа, представлены на рис. 3. В отличие от исходного порошка, фазовый состав, определенный с помощью рентгенограммы, показал наличие  $Bi_2Te_3$  (группа пространственной симметрии  $R-3m$ ) и  $BiTe$  ( $P-3m1$ ). Поэтому при высокой температуре и высоком давлении часть фазы  $Bi_2Te_3$  трансформируется в фазу  $BiTe$ .

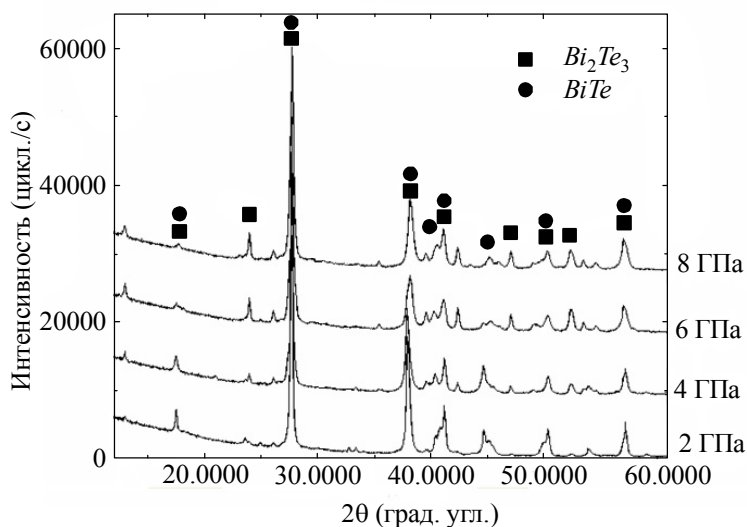


Рис. 3. Рентгенограммы материалов на основе  $Bi_2Te_3$ , уплотненных методом горячего изостатического прессования при температуре  $300^\circ C$  и давлении 2, 4, 6 и 8 ГПа.

Микроструктуры материалов, уплотненных при различных значениях горячего изостатического прессования, представлены на рис. 4. Видно, что уплотненные материалы имеют однородную беспористую нанокристаллическую структуру. Размер зерна исследуемого материала не зависит от горячего изостатического прессования, и средний размер зерна колеблется от 60 до 100 нм.

Эксперименты с применением энергорассеивающего рентгеновского микроанализа подтвердили однородное распределение элементов  $Bi$  и  $Te$  в материале. Типичная картина, полученная в ходе энергорассеивающего рентгеновского микроанализа для одного из образцов, показана на рис. 5.

В ходе предварительного испытания проводимости материалов, уплотненных при различных значениях горячего изостатического прессования, выявлены сложные зависимости удельного сопротивления, подвижности носителей и давления носителей от давления. Необходимо развивать дополнительные исследования для понимания особенностей электрических свойств наноструктурных материалов на основе  $Bi_2Te_3$ . Некоторые характеристики материалов на основе  $Bi_2Te_3$  приведены в таблице 2.

В настоящее время определяются термоэлектрические свойства наноструктурных материалов на основе  $Bi_2Te_3$ .

## Выводы

Однофазные пластинчатые кристаллы  $Vi_2Te_3$  с однородной гексагональной морфологией были быстро синтезированы при помощи сольвоотермального метода с микроволновым нагревом в течение 50 минут при  $250^{\circ}C$  и 30 атм. Синтезированный нанопорошок состоит из агломерата частиц со средним размером 200 нм, содержащих кристаллы размером около 30 нм. Методом горячего изостатического прессования порошков при температуре  $300^{\circ}C$  и давлении 2, 4, 6 и 8 ГПа получен однородный материал на основе  $Vi_2Te_3$  со средним размером зерен 60 – 100 нм.

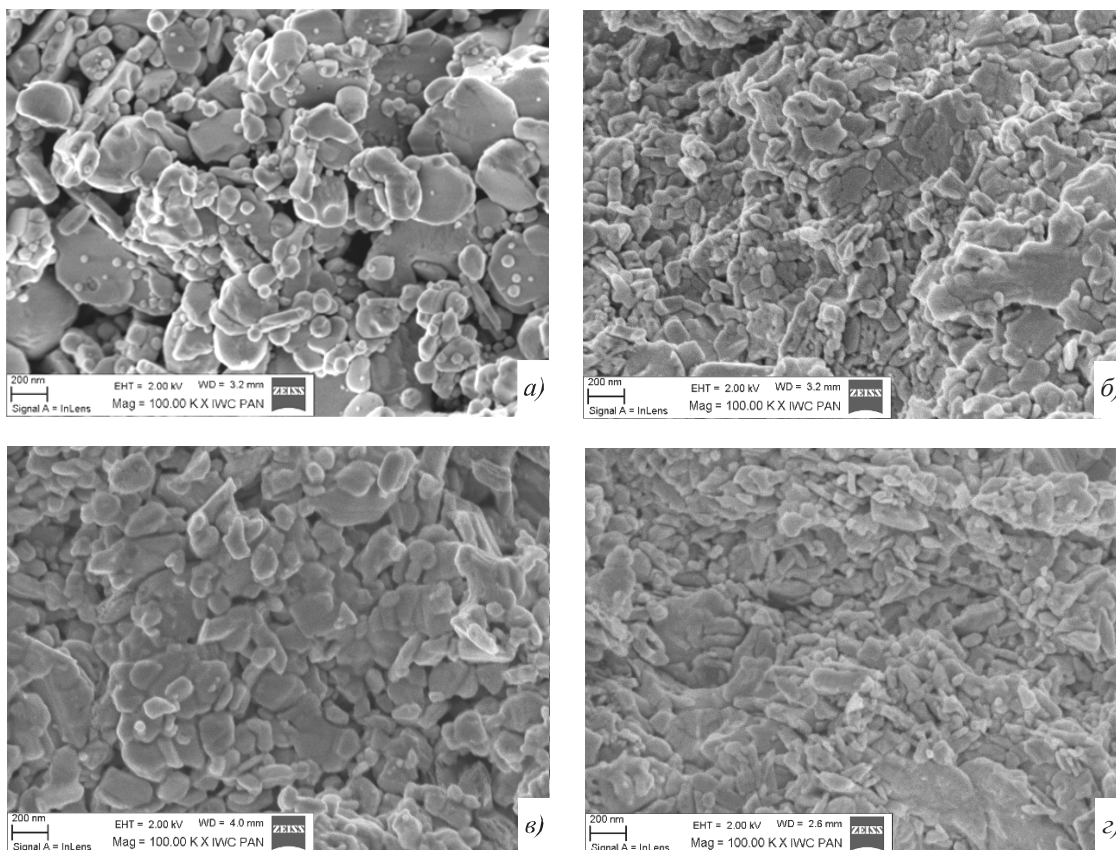


Рис. 4. Микроструктура материалов на основе  $Vi_2Te_3$ , уплотненных методом горячего изостатического прессования при температуре  $300^{\circ}C$  и давлении 2 (а), 4 (б), 6 (в) и 8 ГПа (г).

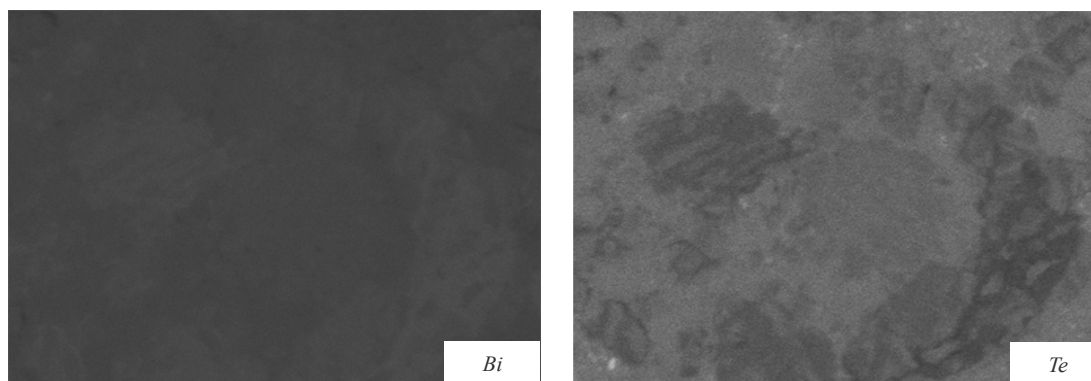


Рис. 5. Типичная картина, полученная в ходе энергорассеивающего микроанализа на материале  $Vi_2Te_3$ , уплотненном методом горячего изостатического прессования при температуре  $300^{\circ}C$  и давлении 2 ГПа.

Таблица 2

Характеристики материалов на основе  $Bi_2Te_3$

Давление, ГПа	Средний размер зерна, нм	Удельное сопротивление, Ом·см	Подвижность носителей, В/(см <sup>2</sup> ·сек)	Плотность носителей, 10 <sup>20</sup> , см <sup>-3</sup>
2	140	0.0142	1.98	2.23
4	90	0.00199	14.9	2.11
6	120	0.0256	1.54	1.69
8	65	0.0146	1.07	4

Благодарность. Данная работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации в рамках Контракта № 16.552.11.7004.

### Литература

1. Cao Y.Q., Zhu T.J., Zhao X.B., Zhang X.B., Tu J.P., Nanostructuring and improved performance of ternary *Bi-Sb-Te* thermoelectric materials, *Appl. Phys.*, A92, 321-324 (2008).
2. Liu K., Wang J., Liu H., Xiang D., Preparation and characterization of nanostructured  $Bi_2Se_3$  and  $Sn_{0.5}-Bi_2Se_3$ , *Rare Metals*, 28 (2), 112-116 (2009).
3. Harman T.C., Walsh M.P., Laforge B.E., Turner G.W., Nanostructured thermoelectric materials, *J. Electron. Materials*, 34(5), L19-L22 (2005).
4. Minnich A.J., Dresselhaus M.S., Ren Z.F., Chen G., Bulk nanostructured thermoelectric materials: current research and future prospects, *Energy Environ. Sci.*, 2, 466-479 (2009).
5. Lyubushkin R.A., Maradudina O.N., Ivanov O.N., Sirota V.V., Preparation of thermoelectric nanomaterials based on  $(Sb_{1-x}Bi_x)_2Te_3$  solid solutions, *Physical Surface Engineering*, 8(3), 271-275 (2010).
6. Zhou B., Zhao Y., Pu L., Zhu J.-J., Microwave-assisted synthesis of nanocrystalline  $Bi_2Te_3$ , *Materials, Chemistry and Physics*, 96, 192-196 (2006).
7. Fan X.A., Yang J.Y., Xie Z., Li K., Zhu W., Duan X.K., Xiao C.J., Zhang Q.Q.,  $Bi_2Te_3$  hexagonal nanoplates and thermoelectric properties of *n*-type  $Bi_2Te_3$  nanocomposites, *J. Phys. D.: (Appl. Phys.)*, 40, 5975-5979 (2007).

Поступила в редакцию 07.05.2011.