

Круглов И.А.<sup>1,2</sup>, Серебряная Н.Р.<sup>1,2</sup>, Пивоваров Г.И.<sup>1</sup>, Бланк В.Д.<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Технологический институт сверхтвердых и новых углеродных материалов Министерства образования и науки РФ, ул. Центральная, 7 а, Троицк, 142190, Россия;

<sup>2</sup>Московский физико-технический институт, Институтский пер., 9, Долгопрудный, 141700, Россия

## МЕТАСТАБИЛЬНАЯ ФАЗА $Bi_2Te_{3-m}$ , ПОЛУЧЕННАЯ НЕПОСРЕДСТВЕННО ИЗ ОТДЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

*Метастабильная фаза  $Bi_2Te_{3-m}$  получена из стехиометрически смешанных отдельных элементов (Bi и Te) методами высокого давления и высокой температуры (HPHT) и механического легирования. Для объяснения структуры новой фазы использовано уточнение по Ритвельду. Измерены плотность и твердость образцов. Однородность начальных и метастабильных фаз исследована с помощью сканирующей электронной микроскопии (СЭМ). Температурная область стабильности  $Bi_2Te_{3-m}$  определена с применением дифференциальной сканирующей калориметрии. Измерены термоэлектрические свойства  $Bi_2Te_{3-m}$ .*

**Ключевые слова:** индуцированный давлением фазовый переход, рентгеновская дифракция, термоэлектрический материал, механическое легирование.

*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.

### Введение

Теллурид висмута широко применяется в качестве базового материала в системах термоэлектрического охлаждения и преобразователях тепла в электрическую энергию при комнатных температурах, поэтому исследование его свойств имеет особое значение. За последнее время изучены зависимости электрического сопротивления, теплопроводности и термоЭДС (коэффициента Зеебека) [1, 2, 3], а также сопротивления и коэффициента Холла [4]  $Bi_2Te_3$  от давления вплоть до 10 ГПа. Экспериментальное исследование проведено вплоть до 29 ГПа в камерах высокого давления с алмазными наковальнями [5, 6, 7], где обнаружены обратимые индуцированные давлением фазы; экспериментальные данные подтверждены теоретическими расчетами [7]. Исследованы структуры и объемные свойства новых фаз [3, 5]. Выявлены интересные электронные свойства  $Bi_2Te_3$ . Например, наблюдался электронный топологический переход в  $Bi_2Te_3$  при высоком давлении [8], обнаружен структурный фазовый

переход  $Bi_2Te_3$  из нормального состояния в сверхпроводящее [9]. Атомная структура последней фазы определялась путем оптимизации методом роя частиц [10].

Ранее метастабильная фаза  $Bi_2Te_3$  наблюдалась после обработки высоким давлением и высокой температурой (НРНТ) при давлении  $P > 6$  ГПа и температуре  $T > 800$  °С [11]. В данной работе мы исследовали образование этой фазы из отдельных элементов (*Bi* и *Te*) в стехиометрическом соотношении путем резкого охлаждения при высоком давлении и высоких температурах. Мы исследовали стабильность, структурные и термоэлектрические свойства метастабильной фазы в условиях окружающей среды. Авторы работы [11] обозначили обнаруженную фазу как  $Bi_2Te_3$  II, но это обозначение в дальнейшем было использовано для другой индуцированной давлением фазы [6], поэтому мы поместили эту фазу как  $Bi_2Te_3$ -*m* (метастабильную).

### Экспериментальная часть

Ранее метастабильную фазу  $Bi_2Te_3$ -*m* получали из исходного соединения  $Bi_2Te_3$  (I) [11]. Для повышения термоэлектрической добротности было предложено синтезировать метастабильную фазу  $Bi_2Te_3$ -*m* непосредственно из исходных элементов под давлением. В качестве исходных элементов были взяты висмут и теллур (Aldrich: *Bi* 99.999 %, *Te* 99.999 %). Слитки *Bi* и *Te*, взятые в стехиометрическом соотношении, были измельчены и растерты в ступке. Из этих материалов нами была синтезирована метастабильная фаза высокого давления методом резкого охлаждения после терморезистивного нагрева электрическим током аппарата высокого давления «наковальня с полостью» [12]. Скорость охлаждения образца составила  $\approx 60$  °С/мин, а скорость снижения давления в реакционной камере  $\approx 1$  ГПа/мин.

Механическое легирование применялось для получения новых фаз  $Bi_2Te_3$  с более высокой добротностью (*ZT*), но при более низких давлениях [13, 14] с помощью планетарной мельницы АГО-2У. Во избежание возможного загрязнения обрабатываемых материалов кислородом и водяным паром, все процедуры со смесями выполнялись в перчаточном боксе, заполненном аргоном чистотой не менее 0.1 частей/млн. Стехиометрическую смесь порошков висмута и теллура помещали в барабаны мельницы. Шарики из карбида вольфрама WC6 диаметром 10 мм, весом 6.2 г использовали в качестве мелющих тел для создания высоких давлений и температур во время столкновения шариков.

Появление метастабильной фазы  $Bi_2Te_3$ -*m* было определено путем сравнения дифрактограмм  $Bi_2Te_3$ -*m* и  $Bi_2Te_3$  (I). Дифрактограмма  $Bi_2Te_3$ -*m*, полученная после резкого охлаждения при 7.7 ГПа и 700 °С из оригинального сплава  $Bi_2Te_3$  (I), была принята за стандарт новой фазы. Порошковые рентгеновские дифрактограммы были получены с помощью дифрактометра ARL X'TRA (*Cu-Ka* излучение) с твердотельным (*Si(Li)*) полупроводниковым детектором.

При этом образцы получали тремя различными способами:

1. Обработкой стехиометрической смеси *Bi* и *Te* при давлении 7.7 ГПа и температуре 700 °С в гидравлическом прессе.
2. Механическим легированием стехиометрической смеси *Bi* и *Te* при скорости вращения мельницы 1090 оборотов/мин и времени выдержки 1 час.
3. Спеканием механически легированного порошка  $Bi_2Te_3$  (I) при давлении 5.5 ГПа и температуре 600 °С.

## Обсуждение результатов

Дифрактограммы метастабильной фазы  $Vi_2Te_3$ -т показаны на рис. 1.

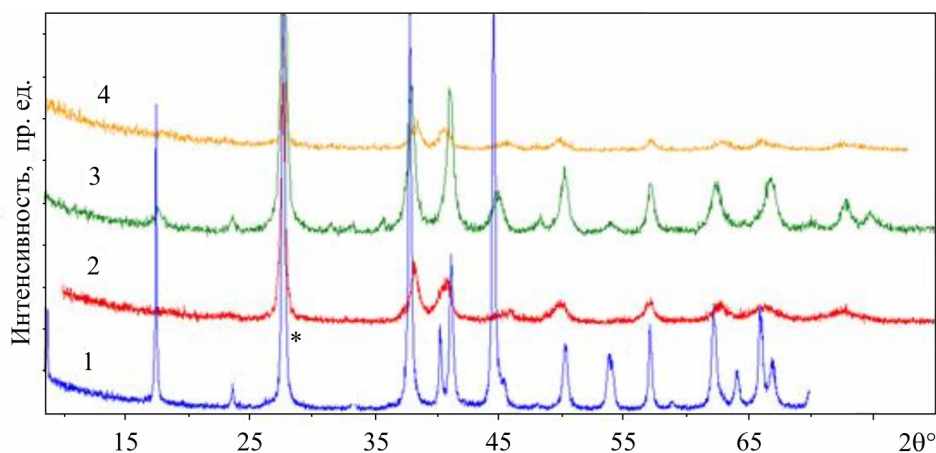


Рис. 1. Рентгеновские дифрактограммы фазы  $Vi_2Te_3$ -т, полученной тремя различными способами: 1) начальная  $Vi_2Te_3$  (I); 2)  $Vi_2Te_3$ -т, полученная первым методом; 3) смесь  $Vi_2Te_3$  (I) и  $Vi_2Te_3$ -т, полученная вторым методом; 4)  $Vi_2Te_3$ -т, полученная третьим методом. Никакого проявления  $Vi_2Te_3$  (I) в схемах (2) и (4) не обнаружено. Только один самый высокий пик (около  $2\theta \sim 28^\circ$ ) начальной фазы совпадает с пиком новой фазы (помечено звездочками \*).

При использовании 1-го и 3-го методов, выход  $Vi_2Te_3$ -т составлял 100 %. Можно заключить, что это новая фаза, поскольку положение и интенсивность пиков меняются. После механического легирования (2-й метод), мы можем сделать вывод о том, что в барабанах планетарной мельницы существует смесь начальной и метастабильной фаз (рис. 1, № 3), так как отражения, соответствующие  $Vi_2Te_3$  (I), теряют свою интенсивность (по сравнению с дифрактограммой начальной фазы), но начинают появляться пики метастабильной фазы (по сравнению с дифрактограммами 2 или 4). Анализ методом Ритвельда показал, что 20 – 30 % первой фазы в метастабильной фазе преобразуются после механического легирования. Дифракционные пики образца, полученного 3-м методом, были широкими, т.е. когерентная область очень мала (50 нм). Новая фаза  $Vi_2Te_3$ -т не является механической смесью двух элементов, поскольку дифрактограммы не содержат отдельных пиков висмута и теллура.

Параметры ячейки начальной и метастабильной фаз показаны в таблице 1. Разница в объемах составляет 0.6 %.

Таблица 1

Параметры  $Vi_2Te_3$  (I) и  $Vi_2Te_3$ -т

Фаза	Пространственная группа	$a$ , Å	$c$ , Å	$V$ , Å <sup>3</sup>	$P$ , г/см <sup>3</sup>
$Vi_2Te_3$ (I)	$R\bar{3}m$	4.40	30.44	509.28	7.834
$Vi_2Te_3$ -т	$R3m$	4.42	29.84	503.87	7.962

Методом подгонки по Ритвельду (FullProf software [15]) были уточнены параметры элементарной ячейки и координаты теллура и висмута. Выполнено двухфазное моделирование, вклад начальной и метастабильной фаз составил 6.2 % и 93.8 %, соответственно. Фактор надежности определения структуры  $R_{Bragg} \sim 10$  % рассчитан, исходя из положений дифракционных отражений (рис. 2).

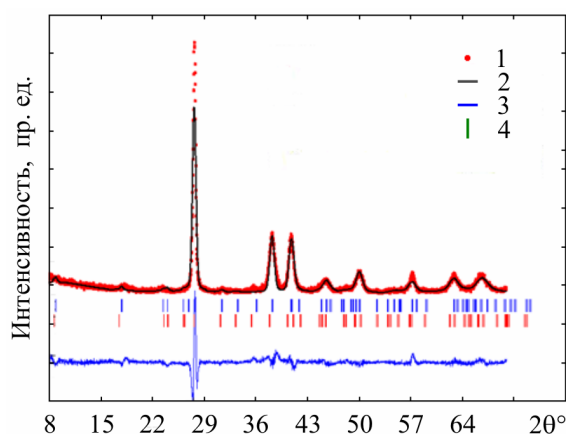


Рис. 2. Результаты анализа по Ритвельду двухфазной диаграммы  $Bi_2Te_3$ :  
 1 – экспериментальная дифрактограмма; 2 – расчетная дифрактограмма; 3 – разница между экспериментальной и расчетной дифрактограммами; 4 – позиция Брэгга.

Расстояние  $Te - Te$  резко изменяется (от 4.54 Å до 3.15 Å) (таблица 2) и приближается к ковалентной связи  $Te - Te$  (сумма ковалентных радиусов  $Te$ , 2.74 Å), что свидетельствует об упрочнении ковалентной связи метастабильной модификации  $Bi_2Te_3$ -*m*.

Таблица 2

Координаты атомов и расстояния между ними в  $Bi_2Te_3$  (I) и  $Bi_2Te_3$ -*m*

Фаза	Элемент	x	y	z	Ионный радиус, Å	Ковалентный радиус, Å	Атомный радиус, Å	Атомы	Расстояния, 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	$Te_2-Te_2$	3.65
	$Te_2$	0	0	0				$Bi_1-Te_2$	3.26
$Bi_2Te_3$ - <i>m</i>	$Bi_1$	0	0	0.20				$Bi_1-Bi_2$	3.15
	$Bi_2$	0	0	0.59				$Bi_1-Te_1$	3.36
	$Te_1$	0	0	0.79				$Bi_2-Te_2$	3.32
	$Te_2$	0	0	0				$Te_3-Te_2$	3.15
	$Te_3$	0	0	0.39				$Te_3-Te_1$	3.21

Микротвердость новой метастабильной фазы была измерена и составляет  $(1.5 \pm 0.2)$  ГПа, что почти идентично твердости начальной фазы ( $H = 1.7$  ГПа).

Тепловые свойства  $Bi_2Te_3$ -*m* были изучены с помощью дифференциального сканирующего калориметра DSC 800° (PerkinElmer). Измерения проводились при нагреве со скоростью 20 °C/мин в диапазоне температур 50 ÷ 380 °C. Во время нагрева обнаружено выделение тепла (рис. 3, кривая «Первое измерение») после 80 °C (экзотермический эффект), интенсивность которого возрастает с повышением температуры до 230 °C. Экзотермический эффект медленно снижается после 230 °C. Кривая «Второе измерение» (рис. 3) показывает, что экзотермический эффект в образце отсутствует и  $Bi_2Te_3$  (I) при этих температурах стабильна. Это означает, что фаза  $Bi_2Te_3$ -*m* стабильна до 80 °C и обратный переход прекращается при 230 °C.

Коэффициент Зеебека ( $\alpha$ ), электропроводность ( $\sigma$ ) и теплопроводность ( $\kappa$ ) были измерены методом Хармана (прямой метод получения добротности ( $ZT$ ) материала) [16] (таблица 3). Получено существенное снижение коэффициента  $ZT$  в  $Bi_2Te_3$ -*m* (образец *n*-типа).

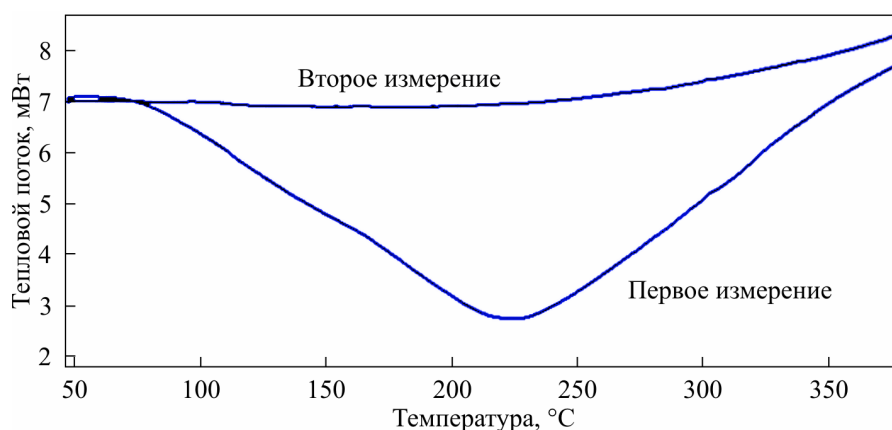


Рис. 3. Обратный переход  $Bi_2Te_3$ -*m*  $\rightarrow$   $Bi_2Te_3$  (I).

Таблица 3

Термоэлектрические свойства  $Bi_2Te_3$ -*m* и  $Bi_2Te_3$  (I)

(Все данные приведены при температуре 300 К)	$Bi_2Te_3$ (I)	$Bi_2Te_3$ - <i>m</i>
$\alpha$ , мкВ/К	$(274 \pm 14)$	$(72 \pm 4)$
$\sigma$ , 1/(Ом·см)	$(1100 \pm 60)$	$(850 \pm 40)$
$\kappa$ , Вт/(м·К)	$(1.45 \pm 0.07)$	$(2.06 \pm 0.1)$
$Z$ , ( $10^{-3}$ 1/К)	$(1.8 \pm 0.2)$	$(0.25 \pm 0.03)$

Можно сделать вывод, что метастабильная фаза  $Bi_2Te_3$ -*m* возникает во время обработки высоким давлением – высокой температурой. Процесс механического легирования лишь активирует фазовый переход, поскольку давления, создаваемого планетарной мельницей, недостаточно для полного преобразования. Добавки  $Bi_2Te_3$ -*m* способны как повысить, так и понизить термоЭДС объемных материалов, поскольку  $ZT$  не является аддитивной величиной. Во время фазового перехода симметрия изменяется (центр симметрии теряется), а слоистая структура сохраняется. Фазовый переход также изменяет чередование атомных слоев ( $-Bi-Te-Te-Te-Bi-$ ). Следует отметить, что  $Bi_2Te_3$ -*m* является стабильной в нормальных условиях и имеет ромбоэдрическую структуру в отличие от индуцированных давлением обратимых фаз  $Bi_2Te_3$ , получаемых *in situ* при комнатных температурах [5, 6, 7]. Такое низкое значение  $ZT$  в  $Bi_2Te_3$ -*m* можно объяснить усилением ковалентной связи между атомами *Te*.

## Выводы

Метастабильная фаза  $Bi_2Te_3$ -*m* была получена методом прямого синтеза при высоком давлении и высокой температуре стехиометрически смешанных отдельных элементов при 7.7 ГПа и 700 °С. Предварительное механическое легирование порошка  $Bi_2Te_3$  (I) позволяет получить компактный материал со 100 % выходом  $Bi_2Te_3$ -*m* при более низком давлении 5.5 ГПа и температуре 600 °С. Эта фаза стабильна в нормальных условиях и отличается от всех остальных индуцированных давлением фаз  $Bi_2Te_3$ , полученных авторами работ [5-7]. Проведено уточнение структуры  $Bi_2Te_3$ -*m*; определены позиции атомов в метастабильной структуре. Твердость (1.7 ГПа)  $Bi_2Te_3$ -*m* такая же, как у  $Bi_2Te_3$  (I) в пределах экспериментальной ошибки. Изменение объема составляет 0.6 %, т.е. метастабильная фаза плотнее, чем начальная фаза. Фаза  $Bi_2Te_3$ -*m* стабильна до 80 °С при атмосферном давлении. Значение добротности метастабильной фазы ниже, чем у начальной фазы, и составляет  $(0.25 \pm 0.003) \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ . Новая фаза характеризуется полуметаллическими свойствами, что может привести к снижению коэффициента  $ZT$ .

Благодарность. Данное исследование выполнено при поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации (Грант № 16.523.11.3002). Авторы выражают благодарность А. Сорокину за измерение коэффициентов Зеебека, термо- и электропроводности.

## Литература

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, 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. – 1972. – 13. – С. 2098 – 2100.
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. – 1968. – 10. – С. 43.
12. S.G. Buga, N.R. Serebryanaya, G.A. Dubitskiy, E.E. Semenova, V.V. Aksenenkov, V.D. Blank, Structure and Electrical Properties of  $Sb_2Te_3$  and  $Bi_{0.4}Sb_{0.6}Te_3$  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), pp. 45 – 47.

Поступила в редакцию 11.06.2013.