

СИНТЕЗ Bi_2Te_3 МИКРОВОЛНОВЫМ МЕТОДОМ, ВЛИЯНИЕ
РАСТВОРИТЕЛЯ НА МОРФОЛОГИЮ ПОЛУЧАЕМЫХ КРИСТАЛЛОВ

Любушкин Р.А., Япрынцева М.Н., Иванов О.Н.

Белгородский государственный национальный исследовательский
университет, Белгород, Россия
E-mail: lyubushkin@bsu.edu.ru

В работе изучено влияние органических соразтворителей на морфологию и состав полупроводникового материала на основе твердого раствора теллурида висмута. Bi_2Te_3 получен микроволновым сольвоотермальным синтезом. Рассмотрены возможные механизмы образования в зависимости от условия синтеза. Определены оптимальные условия получения теллурида висмута.

Одним из возможных способов улучшения термоэлектрических свойств Bi_2Te_3 является поиск новых методов синтеза материалов, способных контролируемо варьировать морфологию и размер частиц в широких пределах. Предлагаемый метод синтеза обеспечивает возможность целенаправленного изменения микроморфологии, свойств и размеров частиц синтезируемых материалов за счет изменения таких параметров, как температура, продолжительность процесса, давление и состава растворителя. Микроволновый нагрев отличается от традиционного тепловым отсутствием высокого объемного и временного градиентов, а также неодинаковым воздействием на различающиеся по составу компоненты гетерогенных систем.

Для синтеза использовались высокочистые реагенты (ООО "Ланхит"), без предварительной обработки висмута оксид (Bi_2O_3 99,9 %) и теллура оксид (TeO_2 99,9%). Этиленгликоль (1,2-этиленгликоль 99,8%), азотная кислота (HNO_3 70%), N,N-диметилформамид (ДМФ безводный, 99,8%), изпропанол (2-пропанол безводный, 99,5%), 1,4-диоксан ($\geq 99,0\%$) фирмы Sigma-aldrich. Синтез порошков теллурида висмута проводили в микроволновом реакторе закрытого типа (MARS 6). На реакционную смесь, помещенную в камеру реактора объемом 100 мл, воздействовали микроволновым излучением мощностью 300 Вт с частотой 2,45 МГц. Порошки оксидов висмута (III) и теллура (IV), взятых в стехиометрическом соотношении, растворяли в азотной кислоте. Полученный прозрачный раствор доводился до 40 мл этиленгликолем, затем добавлялось 40 мл соразтворителя. Раствор переносился в тефлоновый стакан, помещался в микроволновой реактор и

герметизировался. Реакция велась при температуре 180°C и давлении 30 бар в течение 20 минут. После чего реактор охлаждался до комнатной температуры, и полученный порошок черного цвета отделяли от маточного раствора путем фильтрации, после чего многократно промывали этиловым спиртом и водой. Промытый порошок высушивался в вакуумном сушильном шкафу при температуре 80°C в течение нескольких часов.

Процесс восстановления протекает в термодинамически и кинетически нестабильных системах и является многофакторным процессом и зависит от подбора пары окислитель восстановитель и их концентраций. Также существенное влияние на процесс оказывают температура, pH среды, диффузионные и сорбционные характеристики. В таблице 1 представлены обобщенные данные условий синтеза, элементный и фазовый состав получаемого соединения.

Таблица I. Условия синтеза, элементный и фазовый состав образцов Bi_2Te_3

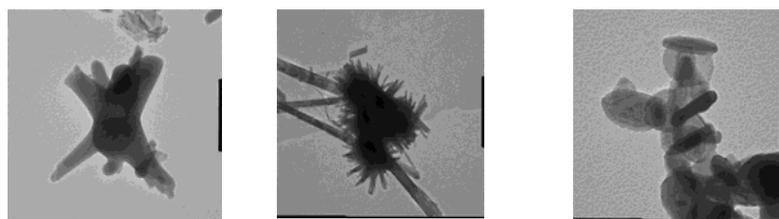
Прекурсор	Растворители	Параметры синтеза	Фазовый состав
Bi_2O_3 TeO_2	ДМФА этиленгликоль (1:1)	T= 180°C P=70 бар 30 мин	Bi_2Te_3
Bi_2O_3 TeO_2	i- C ₃ H ₇ OH этиленгликоль (1:1)	T= 180°C P=40 бар 30 мин	Bi_2Te_3 40% Te 60%
Bi_2O_3 TeO_2	1,4-диоксан этиленгликоль (1:1)	T= 180°C P=30 бар г 30 мин	Bi_2Te_3 30% Te 70%

Как следует из представленных данных (таб. 1), использование оксидов в качестве исходных соединений позволяет получать Bi_2Te_3 ромбоэдрической структуры, с пространственной группой симметрии $R_{3m} - O_{12}^2$. Порошок, полученный в присутствии ДМФА, является однофазным. В случае использования в качестве соразтворителя изопропанола и диоксана, присутствует вторая фаза - теллур. Энергодисперсионный анализ показывает, что в образцах атомное соотношение элементов висмута и теллура близко к стехиометрическому (2:3), необходимого для образования Bi_2Te_3 .

Согласно данным просвечивающей электронной микроскопии (рис. 1) морфология синтезированных из оксидов порошков Bi_2Te_3 различна. Порошки, синтезированные в среде изопропанола и диоксана, имеют радиальную структуру с диаметром менее 100 нм и длиной в несколько сотен нанометров. Частицы Bi_2Te_3 , полученные в ДМФА, состоят из частиц гексагональной формы диаметром 100 нм.

Столь разная морфология при одинаковой температуре и времени сольвоотермального микроволнового синтеза может быть обусловлена только влиянием соразтворителя. В работе [1] впервые был предложен механизм восстановления в условиях сольвоотермального синтеза. Реакция начинается с взаимодействия HTeO_2^+ и ионов Bi^{3+} при температуре 130°C с образованием

соединения Bi_2TeO_5 , имеющего форму сферических частиц, которое при температуре 150°C восстанавливается до Bi_2Te_3 .



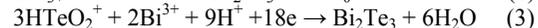
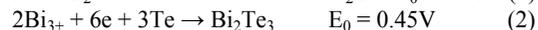
1,4-диоксан

изопропанол

ДМФА

Рисунок 1. ПЭМ изображения Bi_2Te_3 полученного из оксидов в органических соразтворителях

В данной работе, температура синтеза составляла 180°C . Полиольный восстановитель этиленгликоль, в условиях микроволнового нагрева проявляет высокую восстановительную способность и способен легко восстанавливать ионы до металлического нольвалентного состояния [2]. Восстановленный теллур, находящийся в растворе, может получать электроны от этиленгликоля с образованием Bi_2Te_3 . Общую схему процесса можно описать следующими уравнениями химической реакции:



Частицы формируются за счет процессов агрегации атомов в кластеры с образованием твердой фазы. Такой процесс включает в себя образование зародышей с радиусом больше критического и их последующий рост либо за счет осаждения на зародышах атомов растворенного вещества (так называемый первичный рост), либо за счет агрегации нескольких частиц (вторичный рост). Образование зародышей новой твердой фазы в растворе происходит лишь тогда, когда раствор пересыщен. В случае если в пересыщенном растворе образование наночастиц происходит в виде зародышей сферической формы, изменение энергии Гиббса соответствует выражению [6]

$$\Delta G = -\frac{4\pi r^3 kT}{v} \ln S + 4\pi r^2 \gamma \quad (4)$$

где r – радиус зародыша, V – мольный объем вещества, S – степень пересыщения раствора (отношений текущей и равновесной концентраций вещества), γ – свободная энергия образования единицы поверхности новой фазы (поверхностное натяжение).

Для пересыщенного раствора ($S > 1$) зависимость $\Delta G(r)$ проходит через

максимум при некотором значении радиуса зародыша, называемого критическим радиусом. Используя условие $\partial \Delta G(r) / \partial r = 0$, можно получить выражение для критического радиуса зародыша

$$r^* = \frac{2\gamma v}{3kT \ln S} \quad (5)$$

Частицы с размером меньше критического радиуса будут растворяться, тогда как зародыши с размером $r > r^*$ будут расти. Следовательно, для образования частиц необходимо сильное пересыщение, которое достигается в существенно неравновесных условиях. Такие условия и создаются при сольвотермально-микроволновом синтезе. Соразтворитель оказывает непосредственное влияние на растворимость всех веществ, участвующих в процессе как исходных реагентов, так и промежуточных соединений. Кроме того, соразтворитель может оказывать влияние на структуру промежуточного комплекса, который снижает энергию переноса электрона от восстановителя к ионам металлов. Известно, что с самых общих позиций формирование наночастиц включает две основные стадии: стадию зарождения и стадию роста. Для теллурида висмута в настоящее время предложено несколько механизмов формирования частиц, например, механизм «моноатомной» модели, модель «непрерывного зарождения», модель «насыщения зарождения» [3-7]. О том, какая из этих моделей описывает процессы формирования наночастиц Bi_2Te_3 в использованном конкретном виде синтеза, можно судить по морфологии частиц. Bi_2Te_3 имеет слоистую анизотропную кристаллическую структуру; расположение атомных слоев вдоль кристаллографической оси «с» следующее: – Te(1) – Bi – Te(2) – Bi – Te(1) – (индексы у Te обозначают два различных координатных состояния у атома теллура). Между двумя слоями Te(1) действуют слабые Ван-дер-Ваальсовы связи. В процессе синтеза наночастиц свободные атомы Te или ионы Te^{2-} стремятся образовать с атомами растущего кристалла ковалентные связи. В случае если одиночный атом Te или ион Te^{2-} из раствора присоединяется к атомарно-гладкой поверхности кристалла, образованной слоем Te(1), то в силу слабости Ван-дер-Ваальсова взаимодействия существует большая вероятность и обратного процесса, отрыва такого атома или иона от поверхности кристалла с переходом его в раствор. Это приводит к тому, что кристалл Bi_2Te_3 растет гораздо быстрее в кристаллографических направлениях «а» и «b», чем в направлении «с».

В модели «непрерывного зарождения» предполагается, что зародыши новой фазы появляются в течение длительного времени, которое может достигать и полного времени синтеза частиц [7]. Кроме того, считается, что в растворе существуют кластеры Bi_2Te_3 малых размеров. Наличие таких кластеров необходимо чтобы рост частиц в процессе их формирования происходил не только в кристаллографических направлениях «а» и «b», что обусловлено особенностями кристаллической структуры и химических связей теллурида висмута, но и в направлении «с» с помощью процессов поверхностного зарождения и бокового роста. Поверхностное зарождение создает из кластера Bi_2Te_3 на гладкой

кристаллической плоскости образование в виде гексагонального диска. Присоединение свободных индивидуальных атомов или ионов из раствора к уступам на границе «диск - гладкая кристаллическая плоскость» позволяет диску Bi_2Te_3 расти как в кристаллографическом направлении «с», так и вдоль направлений «а» и «b», формируя полиэдрические частицы.

Модель «насыщения зарождения» описывает формирование наночастиц теллурида висмута в растворе, в котором число кластеров Bi_2Te_3 мало, но концентрация индивидуальных атомов или ионов теллура и висмута еще достаточно велика. Очевидно, что эта ситуация будет иметь место на заключительных этапах сольвотермально-микроволнового синтеза, когда большая часть частиц Bi_2Te_3 уже сформировалась по механизму модели «непрерывного зарождения». Формирование геометрически правильных гексагональных пластинок происходит на идеальных зародышах плоской формы. Особенности такого идеального зародыша являются: 1) противоположные внешние поверхности представляют собой две параллельные поверхности из слоев теллура, ориентированные перпендикулярно кристаллографическому направлению «с»; 2) поверхностные слои теллура заняты атомами Te(1), т.е. число атомных слоев в зародыше должно быть кратно 5; 3) на внешних поверхностях зародыша не существует каких-либо уступов или дефектов кристаллической решетки. Такие зародыши растут в базисной плоскости за счет присоединения индивидуальных атомов в направлениях «а» и «b», формируя гексагональные пластинки.

Следует заметить, что если зародыши будут неидеальными, в частности, будут содержать на поверхности уступы и другие дефекты кристаллической структуры, то механизм модели «насыщения зарождения» будет приводить к формированию полиэдров или даже изотропных частиц малого размера. Важно, что и в случае формирования частиц теллурида висмута из идеального зародыша, форма частиц и их свойства будут также зависеть от конкретного способа присоединения атомов из раствора к боковой поверхности зародыша. Очевидно, что в случае, если рост зародыша обеспечивается присоединением к нему индивидуальных атомов или ионов Te и Bi, то формируется тонкая и структурно совершенная частица гексагональной формы за счет точного «воспроизведения» различных атомных плоскостей в процессе роста.

Однако, в процессе роста частицы необходимые атомы Te и Bi могут также поступать на боковую поверхность зародыша не только как индивидуальные атомы, но и в составе уже индивидуальных молекул Bi_2Te_3 или даже кластеров из таких молекул. В этом случае тяжело обеспечить точное сопряжение всех атомных плоскостей зародыша и молекулы (или кластера). Например, атомный слой Te(1) молекулы Bi_2Te_3 может при контакте соответствовать атомному слою Te(2) зародыша Bi_2Te_3 и т.д., что приведет к искажению формы растущих частиц.

Анализ морфологии частиц Bi_2Te_3 , изображенных на рис. 1 и 2, позволяет заключить, что формирование частиц неправильной формы из оксидных прекурсоров в среде диоксана и изопропанола можно объяснить в рамках модели «непрерывного зарождения», а образование гексагональных пластинок, полученных из оксидов в среде ДМФА, в рамках модели «насыщения зарождения».

Метод сольвотермального синтеза обеспечивает возможность целенаправленного изменения микроморфологии, свойств и размеров частиц синтезируемых материалов за счет изменения таких параметров, как температура, продолжительность процесса, давление и состава растворителя.

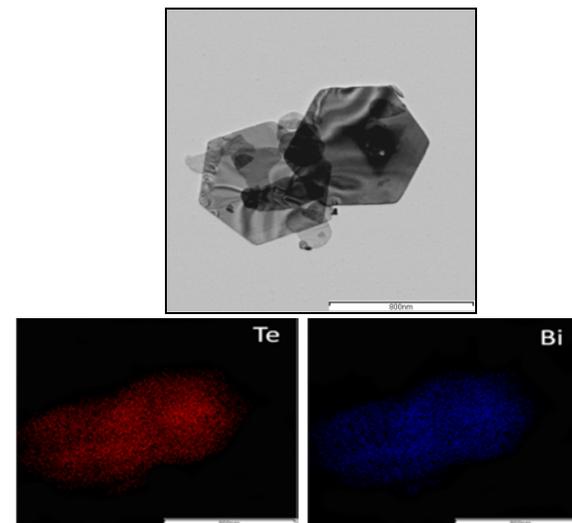


Рисунок 2. ПЭМ- изображение и карта распределения элементов гексагональных пластинок, полученных из оксидов в среде ДМФА.

Прекурсоры различной химической природы имеют различную способность восстанавливаться в условиях сольвотермального синтеза мягким восстановителем этиленгликолем. Оксиды висмута и теллура в среде ДМФА образуют частицы гексагональной формы, реакция протекает по механизму «насыщения зарождения», данные условия синтеза позволяют целенаправленно получать теллурид висмута, не содержащий посторонних фаз. Проведение синтеза в среде изопропилового спирта и диоксана меняет протекание реакции в сторону механизма «непрерывного зарождения». В результате образуются частицы радиальной формы, при этом помимо Bi_2Te_3 происходит образования второй фазы - металлического теллура.

БЛАГОДАРНОСТИ

Соглашение № 14.594.21.0010 «Развитие и модернизация Центра коллективного пользования научным оборудованием для эффективного приборного и научно-методического обеспечения научно-исследовательских и опытно-технологических работ в области разработки и комплексной аттестации наноструктурных объемных материалов и

покрытий функционального и конструкционного назначений».

Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП НИУ БелГУ «Диагностика структуры и свойств наноматериалов».

ЛИТЕРАТУРА

1. Qin Yao, Yingjie Zhu, Lidong Chen, Zhengliang Sun, Xihong Chen. Microwave-assisted synthesis and characterization of Bi_2Te_3 nanosheets and nanotubes. *Journal of Alloys and Compounds* 481 (2009) 91–95.
2. Y. Deng, X.S. Zhou, G.D. Wei, J. Liu, C.W. Nan, S.J. Zhao. Solvothermal preparation and characterization of nanocrystalline Bi_2Te_3 powder with different morphology // *J. Phys. Chem. Solids* 63 (2002) 2119-2122.
3. Y. Xu, Z. Ren, W. Ren, G. Cao, K. Deng, Y. Zhong. Hydrothermal synthesis of single-crystalline Bi_2Te_3 nanoplates // *Mater. Lett.* 62 (2008) 4273-4265.
4. X.B. Zhao, Y.H. Zhang, X.H. Ji. Solvothermal synthesis of nano-sized $\text{La}_x\text{Bi}_{(2-x)}\text{Te}_3$ thermoelectric powders // *Inorg. Chem. Commun.* 7 (2004) 386-388.
5. X.B. Zhao, X.H. Ji, Y.H. Zhang, B.H. Lu. Effect of solvent on the microstructures of nanostructured Bi_2Te_3 prepared by solvothermal synthesis // *J. Alloys. Compd.* 368 (2004) 349-352.
6. X.B. Zhao, X.H. Ji, Y.H. Zhang, G.S. Cao, J.P. Tu. Hydrothermal synthesis and microstructure investigation of nanostructured bismuth telluride powder // *Appl. Phys. A: Mater. Sci. Process* 80 (2005) 1567-1571
7. Lu, Q.; Gao, F.; Komarneni, S. Biomolecule-assisted reduction in the synthesis of single-crystalline tellurium nanowires. *Adv. Mater.* 2004, 16, 1629–1632.