Письма в ЖЭТФ, том 114, вып. 8, с. 541 – 545

Новые фазовые превращения под давлением в висмутине

В. В. Бражкин[1)], *Т. И. Дюжева, И. П. Зибров*

Институт физики высоких давлений РАН, 142190 Москва, Россия

Поступила в редакцию 9 сентября 2021 г.
После переработки 13 сентября 2021 г.
Принята к публикации 13 сентября 2021 г.

При исследовании влияния высоких давления (ВД) и температуры (ВТ) на кристаллическую структуру Bi_2S_3 обнаружено, что Bi_2S_3 при $p = 6{-}8$ ГПа и $T = 625{-}1050\,^\circ$C претерпевает химическое разложение по реакции $Bi_2S_3 \rightarrow BiS_2 + Bi + S$ с образованием BiS_2 – I ($a = 15.74 \pm 0.01$ Å; $b = 4.026 \pm 0.004$ Å; $c = 11.34 \pm 0.01$ Å; $\beta = 127.51^\circ$; $D_x = 6.36$ г/см^3; $V/Z = 71.31$ Å^3), а в области $p = 8{-}8.5$ ГПа и $T \geq 1100{-}1300\,^\circ$C возникает новая метастабильная фаза ВД BiS_2 – II с симметрией mmm ($a = 8.45 \pm 0.01$ Å; $b = 10.26 \pm 0.01$ Å; $c = 5.87 \pm 0.007$ Å; $V/Z = 63.695$ Å^3; $D_x = 7.12$ г/см^3; $\Delta V/V_0 = 0.11$). Фаза BiS_2 – II в смеси с BiS_2 – I образуется также на составе Bi + S(1 : 2) при тех же значениях давления и температуры. Халькогениды состава V_2VI_3 ($V \equiv$ As, Sb, Bi; $VI \equiv$ S, Se) демонстрируют явную тенденцию к термодинамической нестабильности с образованием халькогенидов с "неправильной" стехиометрией состава VVI_2, а, именно, AsS_2, $AsSe_2$, BiS_2 – I, BiS_2 – II, $BiSe_2$, но при этом слоистые структуры этих метастабильных фаз ВД различны. Можно предположить, что реакции разложения под давлением на соединения с "неправильной" стехиометрией $V_2VI_3 \rightarrow VVI_2 + VVI$ и $V_2VI_3 \rightarrow VVI_2 + V + VI$ являются общей закономерностью.

DOI: 10.31857/S1234567821200064

Сульфид висмута Bi_2S_3 (минерал висмутин) относится к большому семейству слоистых халькогенидов A_2B_3 ($A \equiv$ As, Sb, Bi; $B \equiv$ S, Se, Te). Интенсивное изучение этих соединений обусловлено их необычными термоэлектрическими свойствами [1–3]. Воздействие давления на кристаллическую структуру может приводить к драматическим изменениям атомной и электронной структур. Вследствие чего возникают такие нетривиальные явления, как электронные топологические переходы, структурные фазовые переходы, металлизация, сверхпроводимость. Кроме того, многие члены этого семейства относятся к простейшим 3d топологическим изоляторам – нового класса материалов, открытие которого является одним из ярких событий физики конденсированного состояния [4–6] и это, по-прежнему, остается "горячей" темой исследований в физике и материаловедении при высоком давлении (ВД). Кроме того, легирование халькогенидов A_2B_3 приводит к появлению уникальных магнитных свойств топологических изоляторов [7, 8].

В нормальных условиях семейство слоистых халькогенидов A_2B_3 образует два структурных класса, что объясняется большим различием размеров ковалентных радиусов атомов металла и халькогеновых атомов. Так, соединения Bi_2S_3, Sb_2S_3, Sb_2Se_3 кристаллизуются в ромбической структуре стибнита Sb_2S_3 ($Pnma$; $Z = 4$). Соединения Bi_2Se_3, Bi_2Te_3, Sb_2Te_3 кристаллизуются в гексагональной структуре тетрадимита ($R\bar{3}m$; $Z = 3$), в основе которой лежит 9-слойная плотнейшая упаковка атомов Bi, занимающих 2/3 октаэдров слоями так, чтобы плотноупакованный слой из халькогеновых атомов был общим для двух заполненных Bi октаэдрических слоев. Примечательно, что ромбоэдрические соединения со структурой тетрадимита не обнаруживают фазового перехода в более плотную модификацию стибнита под давлением, за исключением Bi_2Se_3, который принимает эту структуру при одновременном воздействии ВД и высоких температур (ВТ) [9], а также в результате аморфизации при ВД и комнатной температуре с последующей кристаллизацией в фазу со структурой стибнита [10]. Интенсивное изучение фазовых переходов соединений A_2B_3 различными методами обнаружило целый ряд структурных превращений при ВД [11–16], из анализа которых можно предположить последовательность этих превращений для соединений со структурой тетрадимита:

$$\text{фаза-I}(\alpha) \xrightarrow{\sim 2\,\%} \text{фаза-II}(\beta) \xrightarrow{\sim 5\,\%} \text{фаза-III}(\gamma) \xrightarrow{\sim 15\,\%} \xrightarrow{\sim 15\,\%} \text{фаза-IV}'(\sigma') \text{ или фаза-IV}(\sigma), \tag{1}$$

где фаза-I(α) – исходная фаза $R\bar{3}m$, $Z = 4$; фаза-

[1)]e-mail: brazhkin@hppi.troitsk.ru

II(β) – моноклинная $C1\,2/m\,1$, $Z = 4$; фаза-III(γ) – моноклинная $C1\,2/c\,1$, $Z = 4$; фаза-IV(σ) – куб, $Z = 2$; фаза-IV$'$(σ') – новая моноклинная $C1\,2/c\,1$, $Z = 4$ с координационным числом для атомов Bi 9/10 и $\Delta V/V_0 = 15\,\%$. Сразу заметим, что эта последовательность реализуется полностью только для Bi_2Se_3 [16] и Sb_2Te_3 [10, 11], при этом фазы ВД для этих соединений различны, а для Sb_2Se_3 обнаружен лишь один переход в кубическую фазу при 51 ГПа [15]. Структуры новых фаз ВД Bi_2Te_3; Sb_2Te_3; Bi_2Se_3 были предсказаны теоретически с помощью техники "*partical swam optimization*" [17]. Экспериментальные дифракционные данные, полученные в алмазных камерах ВД, уточнены методом Ритвельда. Достоверность моделей структур может подвергаться сомнению, так как эти моноклинные структуры являются многопараметрическими, а экспериментальный набор дифракционных отражений в алмазных камерах ВД существенно ограничен.

Фазовая диаграмма Bi – S при нормальных условиях содержит лишь одно соединение Bi_2S_3. Однако известна почти забытая работа [18], в которой обнаружено существование фазы BiS_2, полученной при $p = 4.6$ ГПа и $T = 1250\,°C$. Структура этой фазы определена в работе [19]. В работе [20] изучена сжимаемость BiS_2 до 30 ГПа и обнаружен вялотекущий фазовый переход в фазу с неустановленной структурой при давлениях свыше 35 ГПа. В работе [21] в алмазной камере ВД с лазерным нагревом представлены данные, что Bi_2S_3 претерпевает разложение по реакции $Bi_2S_3 \to BiS_2 + BiS$, которые вызывают некоторое сомнение. При комнатной температуре соединение Bi_2S_3 изучено до 65 ГПа [22, 23]. Установлено, что исходная структура стабильна до 55 ГПа, а дальнейшее увеличение давления приводит к структурному беспорядку или аморфизации.

Цель настоящей работы – исследование структурных превращений и фазовой диаграммы Bi_2S_3 в области давлений до 10 ГПа и температур до 1300 °C. В работе использованы камеры ВД типа "Конак" и "Тороид", позволяющие создавать давление до 9 ГПа и температуру до 2000 °C. При исследовании структурных превращений использовался метод закалки. После $10 \div 20$-минутной выдержки в условиях высокого давления резко сбрасывалась температура, а затем уменьшалось давление до атмосферного.

Кроме того, в некоторых экспериментах при $p = 6{-}8$ ГПа температура уменьшалась в интервале 1300–800 °C со скоростью 4 К/мин, после чего происходила закалка. Исходные образцы помещались в цилиндрический контейнер из горячепрессованного гексагонального нитрида бора. Косвенный нагрев осуществлялся графитовым нагревателем.

Конечные продукты исследовались с помощью камеры Imaging Plate Guinier Camera G670 (Huber $Cu_{k\alpha 1}$-излучение), сканирующего микроскопа JEOL JSM 6390 LD и монокристальных камер Лауэ и Бургера.

В экспериментах в качестве исходного образца использовалась стехиометрическая смесь висмута и серы с химической чистотой 99.99 %. Из этой смеси было синтезировано соединение Bi_2S_3 со структурой стибнита с параметрами: $a = 3.977 \pm 0.006$ Å; $b = 11.23 \pm 0.02$ Å; $c = 11.25 \pm 0.06$ Å; $V/4 = 125.5$ Å^3; $D_x = 6.8$ г/см^3.

Для исследования структурных превращений в Bi_2S_3 была проведена серия экспериментов при 6 ГПа $\leq p \leq$ 8.5 ГПа. После вскрытия контейнера образец представлял собой хорошо кристаллизованную массу серебристого цвета с металлическим блеском и размером зерен от 3 до 100 мкм. Образцы, полученные при $p \sim 8$ ГПа и $T \sim 800{-}1300\,°C$, содержали монокристаллические включения черного цвета с алмазным блеском и размером $5 \div 200$ мкм (рис. 1).

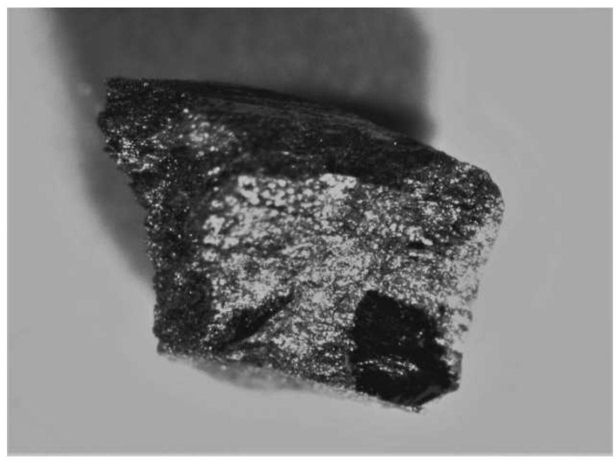

Рис. 1. Образец Bi_2S_3, полученный при $p \sim 8$ ГПа и $T \sim 1300 \to 800\,°C$

Рентгенофазовый анализ и сканирующая электронная микроскопия образцов выявила, что соединение Bi_2S_3 в условиях ВД и ВТ является неустойчивым и претерпевает химическое разложение с образованием фазы BiS_2 по реакции $Bi_2S_3 \to BiS_2 + Bi + S$.

На рисунке 2a представлена микрофотография кристаллов BiS_2, синтезированных при $p = 6$ ГПа и $T = 1050\,°C$. Химический состав: $S = 66.3 \pm 0.2$ ат. %; $Bi = 33.7 \pm 0.2$ ат. %. Образец Bi_2S_3 получен при $p = 8$ ГПа и $T = 1050\,°C$ (рис. 2b). Химический состав:

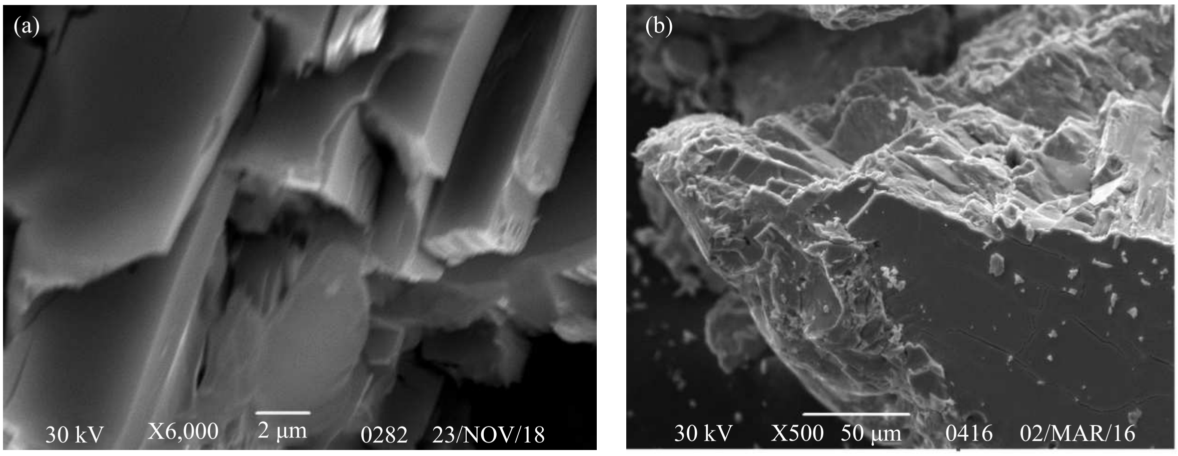

Рис. 2. Микрофотографии кристаллов BiS_2 (a) и Bi_2S_3 (b). (a) – BiS_2, полученный при $p = 6$ ГПа и $T = 1050\,^{\circ}$C (# 5 из табл. 1). (b) – Bi_2S_3, полученный при $p = 8$ ГПа и $T = 1050\,^{\circ}$C (# 6 из табл. 1)

Таблица 1. Области стабильности Bi_2S_3 и BiS_2

	#	T (°C)	Состав + *
$p = 6$ ГПа	1	500	Нет синтеза
	2	625	$Bi_2S_3 + BiS_2$
	3	750	$Bi_2S_3 + BiS_2$
	4	900	$Bi_2S_3 + BiS_2$
	5	1050	$BiS_2 + Bi_2S_3$
$p = 8{-}8.5$ ГПа	6	1050	$BiS_2 + Bi_2S_3$
	7	1100 → 800 (охл. 2 ч)	BiS_2 + новая метастабильная фаза BiS_2
	8	1100 → 830 (охл. 2 ч)	BiS_2 + новая метастабильная фаза BiS_2
	9	1200 → 800 (охл. 1 ч)	BiS_2 + новая метастабильная фаза BiS_2
	10	1300 (охл. 1 ч)	BiS_2 + новая метастабильная фаза BiS_2

∗ – линии S и Bi

S = 58.5 ± 0.2 ат. %; Bi = 41.5 ± 0.2 ат. %. В таблице 1 приведены области стабильности Bi_2S_3 и BiS_2.

На рентгенограммах от образцов, полученных закалкой при $p = 8{-}8.5$ ГПа и $T = 1100{-}1300\,^{\circ}$C, помимо рефлексов от уже известной модификации BiS_2-I [19, 21] ($a = 15.74 \pm 0.01$ Å; $b = 4.026 \pm 0.004$ Å; $c = 11.34 \pm 0.01$ Å; $\beta = 127.51^{\circ}$; $D_x = 6.36$ г/см^3; $V/Z = 71.31$ Å^3) обнаружена система линий, свидетельствующая об образовании новой метастабильной фазы ВД BiS_2-II. Для подтверждения этого факта был проведен эксперимент по закалке при $p = 8.5$ ГПа и $T = 1100\,^{\circ}$C на составе Bi–S (1 : 2). На рисунке 3 приведены рентгенограммы от образцов составов Bi_2S_3 и BiS_2.

Совершенно очевидно, что дифрактограммы идентичны и содержат 2 системы линий: одна принадлежит BiS_2-I [17, 19], другая – новой метастабильной фазе ВД BiS_2-II.

Изучение монокристаллических сростков черного цвета с металлическим блеском из образцов # 8 и # 10 (табл. 1) в камере Бургера позволило определить симметрию и параметры ромбической элементарной ячейки BiS_2-II, уточненных по порошковым данным. В таблице 2 приведены параметры элементарных ячеек BiS_2-I и BiS_2-II.

Из слоевых ($h0l$) и ($0kl$), полученных в камере Бургера на $Mo_{k\alpha}$-излучении, симметрия фазы BiS_2-II принадлежит к классу mmm. Однако из-за отсутствия рефлексов (hkl) нельзя однозначно выбрать пространственную группу симметрии. Полное определение атомной структуры фазы BiS_2-II – предмет следующей публикации.

Таблица 2. Параметры элементарных ячеек BiS_2-I и BiS_2-II

Состав	p, T-условия	a (Å)	b (Å)	c (Å)	β (град)	$V/8$ (Å^3)	$\Delta V/V_0$	D_x (г/см^2)
BiS_2-I [17]	Нормальные условия	15.7879	4.0361	11.3330	127.562	71.38		6.35
BiS_2-I Наши данные	Нормальные условия	15.73	4.026	11.34	127.5	71.31		6.36
BiS_2-II Наши данные	Нормальные условия	8.45	10.26	5.874		63.70	0.11	7.12

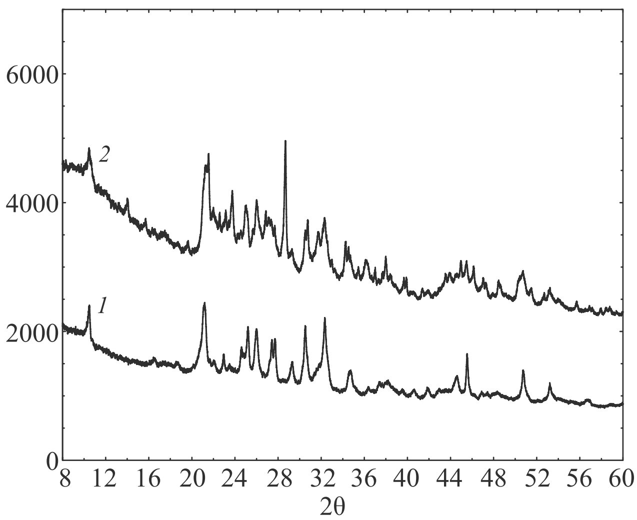

Рис. 3. Рентгенограммы от образцов составов Bi_2S_3 (*1*) и BiS_2 (*2*). *1* – закалка при $p = 8$ ГПа, $T = 1300\,°$C. *2* – закалка при $p = 8.5$ ГПа, $T = 1100\,°$C

Следует отметить, что влияние ВД на кристаллическую структуру стибнита Bi_2S_3 из семейства соединений V_2VI_3 ($V \equiv$ As, Sb, Bi; $VI \equiv$ S, Se, Te), существенно отличается от того, что экспериментально наблюдается для других членов этого семейства со структурой тетрадимита [11–16], для которых найдена последовательность структурных превращений (1) при ВД, характеризующаяся перманентным моноклинным искажением исходной структуры тетрадимита и последовательным увеличением КЧ с 6 до 10. Для соединения Bi_2S_3 не обнаружено подобных фазовых переходов, а структура стибнита остается устойчивой вплоть до давлений 50–65 ГПа [15–17], при этом на рентгенограммах при $p \geq 35$ ГПа линии Bi_2S_3 ослабевают и значительно уширяются, что интерпретируется как изоструктурный переход 2-го рода или рост структурного беспорядка.

В настоящей работе обнаружено, что Bi_2S_3 при $p = 6{-}8$ ГПа и $T = 625{-}1050\,°$C претерпевает химическое разложение с образованием BiS_2-I, а в области $p = 8{-}8.5$ ГПа и $T \geq 1100{-}1300\,°$C образуется новая метастабильная фаза ВД BiS_2-II с симметрией mmm. Заметим также, что халькогениды V_2VI_3 ($V \equiv$ As, Sb, Bi; $VI \equiv$ S, Se) демонстрируют явную тенденцию к термодинамической нестабильности с образованием халькогенидов с "неправильной" стехиометрией состава VVI_2, а, именно, AsS_2 [24], $AsSe_2$ [25], BiS_2-I [19], BiS_2-II [наши данные], $BiSe_2$ [19], но при этом слоистые структуры этих метастабильных фаз ВД различны. Можно предположить, что реакции разложения под давлением на соединения с "неправильной" стехиометрией $V_2VI_3 \to VVI_2 + VVI$ и $V_2VI_3 \to VVI_2 + V + VI$ являются общей закономерностью. Это семейство халькогенидов открывает широкие возможности для материаловедения при ВД по поиску новых перспективных материалов, в том числе новых термоэлектрических материалов и новых топологических изоляторов.

Авторы очень признательны сотрудникам Института – Н. Ф. Боровикову, Л. Ф. Куликовой, Л. М. Литягиной, Н. А. Николаеву за помощь в экспериментах при ВД.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (РНФ), грант # 19-12-00111.

1. В. В. Бражкин, А. И. Орлов, Письма в ЖЭТФ **99**(5), 325 (2014).
2. S. V. Ovsyannikov, V. V. Shchennikov, G. V. Vorontsov, A. Y. Manakov, A. Y. Likhacheva, and V. A. Kulbachinskii, J. Appl. Phys. **104**, 053713 (2008).
3. H. Zhang, C.-X. Liu, X.-L. Qi, X. Dai, Z. Fang, and C.-C. Zhang, Nature Phys. **5**, 438 (2009).
4. J. E. Moore, Nature **464**, 194 (2010).
5. M. Z. Hasan and C. L. Kane, Rev. Mod. Phys. **82**, 3045 (2010).
6. J. E. Moore and C. L. Kane, PhysicsWorld **24**, 32 (2011).
7. V. Sakhin, E. Kukovitsky, A. Kiiamov, R. Khasanovc, Yu. Talanova, and G. Teitel'baum, JETP Lett. **109**(7), 479 (2019).

8. С. О. Фильнов, Ю. А. Сурнин, А. В. Королева, И. И. Климовских, Д. А. Естюнин, А. Ю. Варыхалов, К. А. Бокай, К. А. Кох, О. Е. Терещенко, В. А. Голяшов, Е. В. Шевченко, А. М. Шикин, ЖЭТФ **156**(3), 483 (2019).
9. Э. А. Атабаева, С. А. Машков, С. В. Попова, Кристаллография **18**, 173 (1973).
10. J. Zhao, H. Liu, L. Ehm, D. Dong, Z. Chen, and G. Gu, J. Phys. Condens. Matter **25**, 125602 (2013).
11. Z. Li, W. Yanchao, Lv. Jian, Y. Ma, Y. Cui, and G. Zou, Phys. Rev. Lett. **24**, 145501 (2011).
12. Y. Ma, G. Linu, P. Zhu, H. Wang, Q. Cui, J. Liu, and Y. Ma, J. Phys. Condens. Matter **24**, 475403 (2012).
13. S. M. Souza, C. M. Pobbo, D. M. Triches, J. C. de Lima, T. A. Grandi, A. Polian, and M. Gauthier, Physica B **407**, 3781 (2012).
14. G. Liu, Zhu Li, Y. Ma, Ch. Lin, J. Liu, and Y. Ma, J. Phys. Chem. **117**(19), 10045 (2013).
15. I. Efthimiopoulas, J. Zhang, M. Kucway, C. Park, R. C. Ewing, and Y. Wang, Sci. Rep. doi: 10/1038/step 02665.
16. Z. Yu, L. Wang, Q. Hu, J. Zhao, S. Yan, K. Yang, S. Sinogeikin, G. Gu, and H.-k. Mao, Sci. Rep. doi: 10.1038/step 15939.
17. Y. C. Wang, Lv. Jian, L. Zhu, and Y. Ma, Phys. Rev. B **82**, 094116 (2010).
18. M. S. Silverman, Inorg. Chem. **3**, 1041 (1964).
19. A. Yamamoto, D. Hashizume, M. S. Bahramy, and Y. Tokura, Inorg. Chem. **54**(8), 4114 (2015); DOI: 10.1021/acs.inorgchem.5b00349.
20. S. M. Kevy, M. B. Nielsen, L. F. Lundegaard, D. Ceresoli, Y.-S. Chen, H. Reardon, P. Parisiades, and M. Bremholm, J. Alloys Compd. **789**, 588 (2019); DOI: 10.1016/j.jallcom.2019.03.023.
21. G. Liu, Z. Yu, H. Liu, S. A. T. Redfern, X. Feng, X. Li, Y. Ye, K. Yang, N. Hirao, S. I. Kawaguchi, X. Li, L. Wang, and Y. Ma, J. Phys. Chem. Lett. **9**(19), 5785 (2018).
22. I. Efthimiopoulos, J. Kemichick, X. Zhou, S. V. Khare, D. Ikuta, and Y. Wang, J. Phys. Chem. A **118**, 1713 (2014).
23. C. Li, J. Zhao, Q. Hu, Z. Liu, Z. Yu, and H. Yan, J. Alloys Compd. **688**, 329 (2016).
24. N. B. Bolotina, V. V. Brazhkin, T. I. Dyuzeva, L. M. Lityagina, L. F. Kulikova, N. A. Nikolaev, and I. A. Verin, Crystallography Reports **58**(1), 61 (2013).
25. L. M. Lityagina, L. F. Kulikova, I. P. Zibrov, T. I. Dyuzheva, N. A. Nikolaev, and V. V. Brazhkin, J. Alloys Compd. **644**, 799 (2015).