

УДК 537.322; 539.23; 538.9

Рогачова О.Г.¹, Будник О.В.¹,
Водоріз О.С.¹, Добротворська М.В.².

¹Національний технічний університет
«Харківський політехнічний інститут»,
вул. Фрунзе 21, Харків, 61002, Україна
²Інститут монокристалів НАН України,
пр. Леніна 60, Харків 61001, Україна

**ВПЛИВ ВІДХИЛЕННЯ ВІД СТЕХІОМЕТРІЇ
НА ТЕРМОЕЛЕКТРИЧНІ
ТА МЕХАНІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ Bi_2Te_3**

Для сплавів системи $Bi-Te$ в інтервалі складів поблизу сполуки Bi_2Te_3 (57.5-70 ат.% Te) за кімнатної температури отримано залежності коефіцієнта Зеебека S , коефіцієнта Холла R_H , електропровідності σ , рухливості носіїв заряду μ , термоелектричної потужності P та мікротвердості H від концентрації Te . Об'єкт дослідження – полікристалічні зразки, виготовлені ампульним методом і піддані тривалому гомогенізуючому відпалу за 670 К. Встановлено, що з відхиленням від стехіометричності складу (60 ат.% Te) убік Bi до 57.5 ат.% Te , й убік Te до ~ 61 ат.% Te спостерігається падіння S , R_H , μ і зростання H ; при ~ 61 ат.% Te , наявна інверсія типу провідності $p \rightarrow n$ і точки інверсії відповідають мінімальні значення σ і μ . В області з електронною провідністю поблизу 63 ат.% Te на залежностях властивостей від складу спостерігаються екстремуми, а, починаючи з ~ 65 ат.% Te , S , R_H і μ практично не змінюються зі складом, а H монотонно збільшується. Максимальні значення P відповідають стехіометричному складу (p -тип провідності) і сполуці 65 ат.% Te (n -тип провідності). Висловлено припущення про можливі причини зазначеного складного характеру зміни властивостей за відхиленням сполуки від стехіометричності.

Ключові слова: телурид вісмуту, нестехіометрія, термоелектричні властивості, мікротвердість.

For alloys in the $Bi-Te$ system with compositions in the vicinity of Bi_2Te_3 (57.5-70 at.% Ti), room temperature dependences of the Seebeck coefficient S , the Hall coefficient R_H , electrical conductivity σ , charge carrier mobility μ , thermoelectric power factor P , and microhardness H on Te concentration were measured. The objects of the study were polycrystalline samples prepared by an ampoule method and subjected to a long-term homogenizing annealing at 670 K. It was found that under the deviation from the stoichiometric composition (60 at.% Ti) to

the Bi side down to 57.5 at.% Ti and to the Te side up to ~ 61 at.% Ti, S , R_H , μ decrease, whereas H increases; at ~ 61 at.% Te the inversion of the conductivity type $p \rightarrow n$ occurs, and at the inversion point the minimum values of σ and μ are observed. In the region corresponding to the electron conductivity, in the vicinity of 63 at.% Ti, extrema are observed in the property-composition dependences, and starting from ~ 65 at.% Ti, S , R_H and μ remain practically constant, while H increases monotonically. The maximum values of P correspond to the stoichiometric composition (p -type conductivity) and to 65 at.% Ti (n -type conductivity). Possible causes of such non-monotonic behavior of the properties under deviation from the stoichiometric composition are discussed.

Key words: bismuth telluride, nonstoichiometry, thermoelectric properties, microhardness

Вступ

Відхилення від стехіометрії належить до одного з основних способів керування властивостями напівпровідникових сполук. Це стимулює проведення детальних досліджень термоелектричних (ТЕ) властивостей перспективних ТЕ матеріалів залежно від ступеня відхилення від стехіометрії.

Телурид вісмуту Bi_2Te_3 і тверді розчини на його основі – добре відомі ТЕ матеріали, широко використовувані у виробництві різного роду охолоджувального обладнання і найбільш ефективно працюють за температур, близьких до кімнатної [1-4].

Компоненти Bi і Te мають необмежену взаємну розчинність у рідкому стані. У твердому стані в системі $Bi-Te$ встановлено утворення ряду сполук (Bi_2Te_3 , Bi_7Te_3 , Bi_2Te , $BiTe$ і ін.), з яких тільки Bi_2Te_3 плавиться конгруентно за температури 859 К, а інші утворюються за перитектичними реакціями [5, 6]. В області складів між сполукою Bi_2Te_3 і Te ніяких проміжних фаз не виявлено й наявна діаграма стану евтектичного типу (температура евтектики – 687 К). Відомо, що поблизу сполуки Bi_2Te_3 максимум на кривих ліквідусу й солідусу зміщений від стехіометричного складу у бік надлишку Bi і за температури конгруентного плавлення відповідає, згідно з даними різних авторів, сполукам: 59.935 ат.% Te [7], 59.95 ат.% Te [8] і 59.8 ат.% Te [9]. Для визначення границь області гомогенності (ОГ) Bi_2Te_3 у системі $Bi-Te$ різними авторами використовувалися виміри концентрації носіїв заряду $n(p)$ [10], електропровідності σ [11], коефіцієнта Зеебека S [10, 11], параметрів елементарної комірки [9], оптичної густини парів [8], а також дані диференційно-термічного аналізу [9]. На сьогодні відомо, що Bi_2Te_3 є у вузькому інтервалі концентрацій, причому дані різних авторів щодо границь ОГ Bi_2Te_3 досить добре узгоджуються між собою, відповідаючи 59.4–60.3 ат.% Te (773-853 К) [11], 59.8-60.2 ат.% Te (733-793 К) [8], 59.4-60.2 ат.% Te (~850 К) [10], 59.7- 60.35 ат.% Te (673 К) [9], 59.92-60.05 ат.% Te (773-798 К) [7]. Однак, як видно, наявні в літературі дані стосуються досить високих температур.

Bi_2Te_3 кристалізується в ромбодричній решітці типу тетрадіміта, в основі якої лежить девятишарове упакування з атомів Bi і Te (просторова група $R^3_{m-d^5_{3d}}$) [2,3,12-14], і

характеризується анізотропією властивостей. Ромбоєдричну решітку типу тетрадіміта можна розглядати як гексагональну шарувату структуру, одна гратка якої є послідовним накладенням трьох п'ятишарових груп, чергування шарів у якій відбувається за схемою: $-B^1 - A-B^2 - A-B^1-$, де $A-Bi$, $B-Te$, а індекси 1 і 2 указують на відмінність положень атомів Te у кристалічній гратці. Рентгенографічні дослідження інших фаз системи $Bi-Te$ [12-14] показали, що всі вони кристалізуються в гексагональній шаруватій структурі, що складається з п'яти атомних упакувань із вставленими між ними додатковими шарами атомів одного сорту, перпендикулярних осі c , і різною кількістю та порядком чергування шарів.

За відхиленням від стехіометрії в кристалічній гратці утворюються структурні дефекти. Було встановлено, що за стехіометрії складу (60 ат.% Te) і за відхиленням від нього у бік надлишку Bi проявляється p -тип провідності, а в бік надлишку Te – n -тип. Т. Харман для пояснення аномальної поведінки носіїв заряду порівняно з тим, що наявне, наприклад, у $PbTe$ уперше припустив [15], що в нестехіометричному Bi_2Te_3 в основному утворюються антиструктурні дефекти (АД). У роботі [16] для ідентифікації типу дефектів проводилося порівнювались експериментальні, отримані, методом гідростатичного зважування, значень густини монокристалів телуриду вісмуту різного складу, й результатів теоретичних розрахунків у наближенні різних моделей дефектоутворення. Було показано, що з відхиленням від стехіометрії у бік надлишку Bi найбільш імовірним є утворення АД Bi_{Te} , а при надлишку Te експериментальні значення густини були ближчими до значень, які розраховувались, виходячи з вакансійної моделі. Однак самі автори роботи [16] указали на наближеність теоретичних розрахунків, що не враховують залежність параметра гратки від складу та використовують низку допущень у визначенні концентрацій носіїв заряду з електричних даних. Тому зазвичай вважають, що основним типом дефектів за відхилення від стехіометрії як у бік надлишку Te , так і в бік надлишку Bi є АД - $TeBi$ і $BiTe$ відповідно.

У низці робіт досліджувалися залежності ТЕ властивостей: S [11,10,2,17,18], R_H [10, 2, 17, 18], $n(p)$ [10, 2, 17, 18], електропровідності σ [11, 17, 18, 2], теплопровідності λ [10,17,18], рівня Фермі [18], числа Лоренца [18], ТЕ добротності Z [2, 17], - від складу в області, що прилягає до Bi_2Te_3 . Вимірювання ТЕ властивостей проводилися зазвичай на монокристалічних зразках. У більшості наявних робіт для характеристики ступеня відхилення від стехіометрії в монокристалах використовувався не склад кристалів, а склад розплаву, з якого вирощувалися кристала (точка на лінії ліквідус) або температура ізотермічного відпалу (ці дві характеристики пов'язані між собою), або концентрація носіїв заряду в отриманих кристалах, склад яких не збігається зі складом рідкої фази [10, 2, 17, 18]. Прямий зв'язок між складом кристалів і їх властивостями може бути встановлений (як це вперше робилося в роботі [10]) шляхом розрахунків на основі значень $n(p)$ і параметрів гратки, концентрації дефектів, однак при цьому повинна бути точно відомою електрична дія того або іншого дефекту нестехіометрії, його валентний стан.

Автори роботи [10] одержали залежності $n(p)$, S , R_H від складу розплаву, з якої вирощувалися монокристали Bi_2Te_3 , і вперше показали, що кристал, який перебуває в рівновазі з рідиною сполуки 62.8 ат.% Te , має мінімальну концентрацію носіїв заряду кожного типу, а його густина збігається із густиною, розрахованою за параметрами кристалічної ґратки кристалу стехіометричної сполуки. За більшої концентрації Te в розплаві кристали мають n -тип провідності, за меншої – p -тип провідності.

У роботах [2, 17, 18] проведено аналогічні дослідження, але автори застосували вдосконалений метод вирощування монокристалів, що дав можливість підвищити їх якість. Вони також одержали залежності S , R_H , σ , λ , Z від складу розплаву. Згідно із цими даними максимальні значення ТЕ добротності ($Z = 2.9 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$) спостерігалися для матеріалів з електронною провідністю й відповідали складу розплаву 64 ат.% Te .

Аналіз наявних робіт з дослідження характеру зміни властивостей в області складу, пов'язаній зі сполукою Bi_2Te_3 у системі $Bi-Te$, показує, що в літературі практично немає відомостей про дослідження властивостей полікристалів, хоча для ТЕ застосовуються в основному полікристалічні зразки. Крім того, оскільки лінія солідуса, що визначає граничну розчинність Bi або Te в Bi_2Te_3 у твердому стані, побудована тільки для досить високих температур, а область застосування матеріалів на основі Bi_2Te_3 – температури поблизу кімнатної, одержати такі відомості бажано й для більш низьких температур.

Мета роботи – детальне дослідження залежностей ТЕ властивостей і мікротвердості від концентрації Te у полікристалічному телуриді вісмуту, підданому тривалому ізотермічному відпалу у твердому стані.

Методика експерименту

Синтез полікристалів здійснювали методом прямої сплавки Bi і Te високого ступеня чистоти (99.999 ат. % основного компонента) в евакуйованих кварцових ампулах за температури $(1020 \pm 10) \text{ K}$ упродовж 5 – 6 годин, відпал за $(670 \pm 5) \text{ K}$ продовж 300 годин і наступного охолодження до кімнатної температури зі швидкістю виключеної печі. Усього було виготовлено 28 сплавів різного складу в інтервалі концентрацій 57.5 – 70 ат.% Te . Деякі сполуки (наприклад, 60 ат.% Te , 59.93 ат.% Te , 62.8 ат.% Te) готувалися по 2 – 3 рази, щоб переконатися у відтворюваності складу й властивостей за повторних синтезів. Порівняння властивостей зразків того самого складу після повторних синтезів показало, що відмінність у значеннях характеристик не перевищувало похибки їх вимірювання.

Мікротвердість вимірювали за кімнатної температури на приладі ПМТ-3, використовуючи алмазну пірамідку, за постійного навантаження на індентор $P = 0.49 \text{ H}$. Час навантаження та витримки під навантаженням і час зняття навантаження становив по 10 с. Юстування приладу проводили за допомогою свіжих відколів кристалів KCl . Підготовка поверхні для вимірювання H (шліфування, механічне полірування й травлення) була ідентичною для всіх зразків. Вимірювання H кожного зразка проводили не менш ніж в 30 точках зразка з наступною

статистичною обробкою результатів. Відносна середньоквадратична флуктуація не перевищувала для всіх зразків 3%.

Вимірювання коефіцієнта Зеєбека S проводили компенсаційним методом відносно мідних електродів за кімнатної температури в не менш ніж у 20 точках зразка з подальшою статистичною обробкою результатів вимірювання. Середньоквадратична відносна помилка для всіх зразків не перевищувала 3%. Електропровідність σ і коефіцієнт Холла R_H вимірювали стандартним dc методом з точністю $\pm 5\%$. Холлівська рухливість μ розраховувалася як $\mu = R_H \sigma$, а значення ТЕ потужності – по формулі $P = S^2 \cdot \sigma$. Виміри здійснювали на зразках у формі паралелепіпедів розмірами $10 \times 2 \times 3$ мм³, вирізаних з отриманих зливків.

Результати

На рис. 1, *a-d* наведено залежності S , R_H , μ , H і P від концентрації Te . Можна побачити, що залежності мають досить складний немонотонний характер.

S і R_H залежності (рис. 1, *a, б*) багато в чому подібні: на двох кривих за стехіометричного складу (60 ат.% Te) з дірковою провідністю спостерігаються максимуми, з відхиленням від стехіометрії у бік телуру, S і R_H знижуються й поблизу складу 61 ат.% Te , відбувається інверсія типу провідності $p \rightarrow n$. Відзначимо, що положення точки інверсії дуже близьке до положення точки інверсії, визначеної в роботі [11], у якій було виміряно S і σ поблизу стехіометричного складу на полікристалічних зразках. В області із провідністю n -типу S зростає до ~ 64 ат.% Te , після чого практично не змінюється. Залежність R_H від складу в n -області більш складна: після точки інверсії R_H росте, проходить через максимум при ~ 63 ат.% Te , знижується до 65 ат.% Te , зберігаючи далі практично постійне значення.

На залежності μ від сполуки (рис. 1, *в*) можна бачити два виразних максимуми: за стехіометричного складу (60 ат.% Te) в p -області й за складу ~ 63 ат.% Te в n -області.

Незвичайний характер має концентраційна залежність H (рис. 1, *г*). За відхилення від стехіометричності складу в обидва боки (до ~ 59.5 і 61 ат.% Te) H зростає, що узгоджується зі звичайно спостережуваним зміцненням кристалічної решітки з уведенням в кристал дефектів. Однак за 61 ат.% Te спостерігається різке падіння H до значень навіть більш низьких, ніж за 60 ат.% Te , що триває до ~ 63 ат.% Te . У результаті сполукам 60 і 63 ат.% Te відповідають мінімуми H , а точці інверсії знака провідності – максимум H . Далі H монотонно збільшується із ростом концентрації Te до 70 ат.% Te . Різке зниження H , спостережуване в інтервалі сполук 61-63 ат.% Te , супроводжується ростом σ , μ , R_H і S . Поблизу 63 ат.% Te на залежностях σ , μ , R_H спостерігаються максимуми, на кривій H – склад – мінімум, а коефіцієнт Зеєбека перестає практично змінюватися.

Термоелектрична потужність виявляє два максимуми на залежності P від концентрації Te – за 60 і ~ 65 ат.% Te .

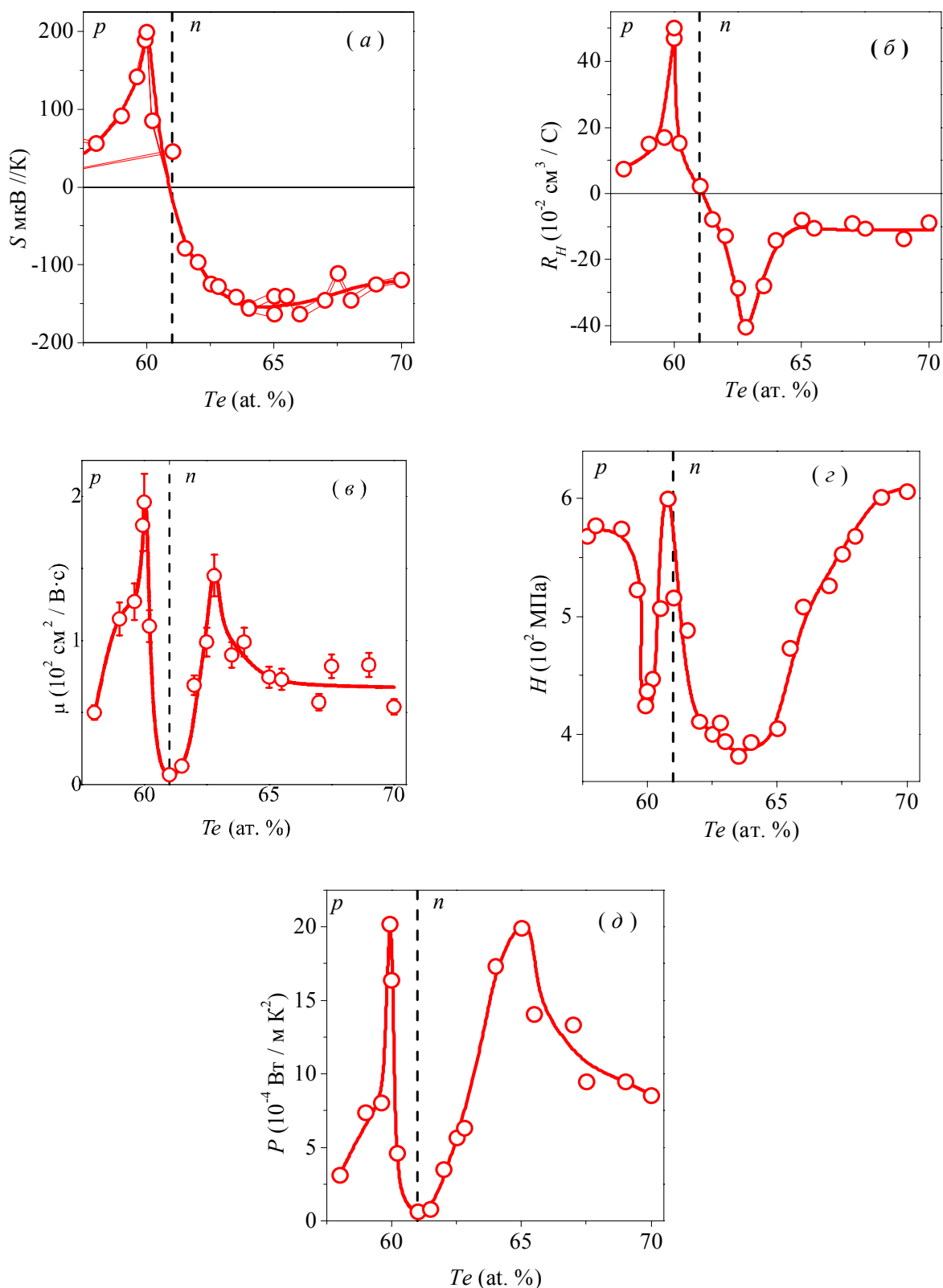


Рис. 1. Залежності коефіцієнта Зеебека S (а), коефіцієнта Холла R_H (б), рухливості носіїв заряду μ (в), мікротвердості H (г) і термоелектричної потужності $P = S^2\sigma$ (д) від концентрації Te у системі $\text{Bi} - \text{Te}$ в області складів, пов'язаних зі сполукою Bi_2Te_3 .

Обговорення результатів

Відхилення від стехіометричності складу сполуки призводить до утворення структурних дефектів, що, у свою чергу, повинне призвести до зростання концентрації носіїв заряду (якщо дефекти електрично активні), збільшення розсіювання електронів (дірок) і фононів на дефектах, а також зростання напружень у кристалічній ґратці. Виходячи із цього, неважко пояснити спостережуване падіння S , R_H і μ , а також ріст H за відхилення від стехіометричності складу в обидва боки. Поява електрично активних АД того або іншого типу при відхиленні від стехіометрії призводить до зростання концентрації носіїв заряду, а, отже, до зниження S і R_H , а збільшення розсіювання на дефектах – до падіння μ . Оскільки введення в стехіометричну сполуку різних дефектів, у тому числі дефектів нестехіометрії, призводить до зміцнення решітки й зростання H , збільшення H за відхилення від стехіометрії до ~ 61 і 59.5 ат.% Te (рис. 1, 2) приблизно може вказувати на границі ОГ Bi_2Ti_3 . З боку надлишку Bi визначення границі ОГ можна зробити досить точно за положенням перегину на залежності H від складу.

Складніше йде справа з визначенням границі ОГ Bi_2Te_3 з боку надлишку Te . Відповідно до діаграми стану $Bi-Te$, за надлишку Te відносно стехіометричного складу й охолодженні розплаву нижче температури евтектики в умовах термодинамічної рівноваги сплави являють собою двофазну суміш твердого розчину на основі Bi_2Te_3 і Te . Можна припустити, що після проведеного нами тривалого ізотермічного відпалу за температури 670 К рівновага за цієї температури досягається. Далше охолодження зі швидкістю вимкненої печі до кімнатної температури, враховуючи малу швидкість дифузії, за настільки низьких температур і малий час витримки навряд чи змінить ситуацію, й приблизно можна говорити про збереження рівноваги за 670 К за охолодження до кімнатної температури.

Як зазначалося вище, розміри ОГ Bi_2Te_3 за підвищених температур (за даними різних авторів) не перевищують інтервалу сполук $50.4 - 60.5$ ат.% Te . Повідомлялося також [2,17], що зі зниженням температури гранична розчинність Te збільшується. Хоча мова йшла про високі температури, можна припустити, що розширення ОГ має місце аж до температури евтектики (687 К) і за температури 670 К (температура відпалу), близької до температури евтектики, границя ОГ зі сторони надлишку Te перевищує 61 ат.% Te . Той факт, що зміна знаку провідності відбувається за 61 ат.% Te , показує, що ця сполука перебуває в межах ОГ, хоча й близько до її границі, про що свідчить спостережуваний ріст H тільки до ~ 61 ат.% Te .

З іншого боку, вимагає пояснення той факт, що точка інверсії відповідає 61 ат.% Te , а не стехіометричному складу, що можна було б очікувати, враховуючи дані, отримані в роботах [10,17] для монокристалічних зразків. Причиною цього може бути дія декількох факторів. По-перше, зсув точки конгруентного плавлення у бік надлишку Bi [7-9] призводить до того, що стехіометрична сполука вже містить досить високу концентрацію носіїв заряду p -типу внаслідок появи АД $BiTe$. Тому за відхиленням від стехіометрії у бік

надлишку Te і появою дефектів донорного типу (АД $TeBi$) потрібно певну кількість останніх, щоб нейтралізувати акцепторну дію АД, наявних у стехіометричному Bi_2Te_3 , що призводить до зсуву точки інверсії у бік Te . Крім того, як відзначалося вище, з відхиленням від стехіометрії у бік надлишку Te найбільш імовірним є утворення АД $TeBi$, однак згідно [9], не виключається можливість утворення катіонних вакансій Bi , що проявляють акцепторну дію. У цьому випадку точка інверсії буде додатково зміщуватися у бік надлишку телуру.

Якщо виходити із припущення, що гранична розчинність із боку Te близька до 61.0 ат.% Te , тоді не зрозуміло, чому після ~ 61 ат.% Te H різко падає, досягаючи значення, яке виявляється нижчим за значення H для стехіометричного Bi_2Te_3 (рис. 1, ε). Це вказує на різке зменшення спотворень кристалічної ґратки, порушення міцності кристала й може свідчити про наявність фазового переходу. З цим узгоджується й зростання рухливості, що супроводжує падіння H (рис. 1, ν).

У низці робіт одного з авторів цього повідомлення (зі співавторами) було виявлено концентраційні аномалії різних фізичних властивостей, у тому числі H і μ , в області малих концентрацій домішки (0.5–1.0 ат.%), наявність яких зв'язувалася із критичними явищами, що супроводжують фазовий перехід перколяційного типу від розчинених до концентрованих твердих розчинів [19]. Було висловлено припущення про існування в будь-якому твердому розчині області порушення міцності, що відповідає переходу до стану, коли взаємодія дефектів охоплює весь кристал, призводячи до якісної зміни динаміки руху дислокацій, збільшення їх рухливості, макроскопічним наслідком чого є порушення міцності, тобто, падіння H . Зазначений ефект порушення міцності, мабуть, повинен бути особливо значним за впорядкованого розташування дефектів. У зв'язку з цим можна припустити, що поблизу границі ОГ концентрація дефектів стає настільки значною, що утворюються перколяційні канали, що зв'язують деформаційні поля окремих дефектів і пронизують кристал. Досягнення порогу протікання стимулює процеси самоорганізації в підсистемі дефектів, що знижують внутрішню енергію кристала, що й призводить до утворення нової (окрім Bi_2Te_3) упорядкованої фази, що має свою стехіометрію й ОГ. Тому властивості продовжують змінюватися зі складом.

Ще однією причиною складної залежності властивостей від складу можуть бути явища, що супроводжують виділення другої фази з переходом через лінію солідуса. Відповідно до діаграми стану $Bi-Te$, після досягнення границі ОГ має початися виділення Te . Кристалічна ґратка Te не може бути отримана простим перерозподілом атомів по вузлах ґратки Bi_2Te_3 на відстані, порівнюваною з міжатомними відстанями, як у випадку впорядкування, тому що структури Bi_2Te_3 і Te істотно відрізняються. Тому виділенню другої фази може передувати утворення проміжних нерівноважних структур. У цьому випадку властивості також можуть змінюватися складним чином. Якщо припустити, що після 61 ат.% Te виділення другої фази все-таки почалося, то важко очікувати при цьому

різкого падіння H , оскільки на початковій стадії виділення другої фази зазвичай дрібнодисперсні, кристалічна решітка зміцнюється й H не падає, а зростає.

Можна припустити далі, що спостережувані ефекти певним чином пов'язані з дією кінетичних факторів. З охолодженням сплавів від температури евтектики до кімнатної температури, відповідно до рівноважної діаграми стану, ОГ повинна звужуватися. За досить швидкого охолодження сплавів зі швидкістю вимкненої печі від температури відпалу (670 K) до кімнатної, через малу швидкість дифузії атомів за цих температур і малого часу витримки, цей процес повністю не реалізовується, але створюється якийсь проміжний нерівноважний стан, за якого кристал перенасичений дефектами. Однак із введенням додаткової кількості надлишкового Te система стрибком переходить у рівноважний (або квазірівноважний) стан, призводячи до різкого зниження H і зростання μ . Із подальшим збільшенням концентрації зверхстехіометричного Te система переходить у рівноважний стан і електрофізичні властивості перестають змінюватися зі складом, як і повинно бути у двофазній системі. З розпаданням твердого розчину у квазібінарній системі, у стані рівноваги властивості матричної фази не мають змінюватися зі складом. Зростання H в евтектичній області 65-70 ат.% Te пояснюється тим, що вимірюється усереднена величина H , яка зростає у зв'язку з ростом концентрації Te , мікротвердість якого перевищує H Bi_2Te_3 .

Отже, до можливих причин спостережуваної зміни ТЕ параметрів аж до ~ 65 ат.% Te можна віднести: 1) утворення проміжної впорядкованої фази зі своєю стехіометрією й ОГ за аналогією з тим, як це має місце з боку надлишку Bi ; 2) складний процес початку виділення другої фази й можливість утворення проміжних нерівноважних станів; 3) дія кінетичних факторів – поява нерівноважних станів, у яких перебувають сплави після швидкого охолодження від температури тривалого відпалу до кімнатної температури, і поступовий перехід до рівноваги в міру збільшення ступеня відхилення від стехіометрії.

Для остаточного з'ясування причин складної залежності ТЕ й механічних властивостей Bi_2Te_3 від ступеня відхилення від стехіометрії у бік надлишку Te потрібним є проведення детальних досліджень мікроструктури й кристалічної структури залежно від складу й термічної обробки, що є предметом наших майбутніх досліджень.

Висновки

За кімнатної температури на полікристалічних зразках, підданих тривалому гомогенізуючому відпалу за 670 K і наступного охолодження зі швидкістю вимкненої печі, досліджено вплив відхилення від стехіометрії на термоелектричні й механічні властивості напівпровідникової сполуки Bi_2Te_3 при зміні вмісту Te від 57.5 до 70 ат.% . Проведено комплекс експериментальних досліджень і їх аналіз дав можливість зробити наступні висновки:

1. Після використаної технології виготовлення зразків границі області гомогенності перебувають у межах 59.5 – 61 ат.% Te . У цій області за відхилення від стехіометричного складу (60 ат.% Te) як у бік надлишку Bi , так і у бік надлишку Te спостерігається падіння S , R_H і μ і ріст H , що зв'язується із уведенням у кристал дефектів нестехіометрії, які підвищують концентрацію носіїв заряду й рівень напружень у кристалічній ґратці. Зі збільшенням концентрації Te поблизу 61 ат.% Te наявна інверсія типу провідності $p \rightarrow n$.
2. Виявлено складний характер зміни властивостей зі складом за межами ОГ в області з електронною провідністю. Поблизу 63 ат.% Te на залежностях властивостей від складу спостерігаються екстремуми, а, починаючи з ~ 65 ат.% Te , S , R_H і μ практично не змінюються зі сполукою, а H монотонно збільшується.
3. До можливих причин спостережуваного складного характеру зміни властивостей за межами області гомогенності віднесені: 1) утворення проміжної впорядкованої фази зі своєю стехіометрією й ОГ після досягнення порога перколяції в підсистемі дефектів; 2) складний процес початку виділення другої фази (Te) і можливість утворення проміжних нерівноважних станів; 3) дія кінетичних факторів – поява метастабільних станів, у яких перебувають сплави після швидкого охолодження від температури відпалу до кімнатної температури, і поступовий перехід до рівноваги в міру збільшення ступеню відхилення від стехіометрії.
4. Максимальні значення термоелектричної потужності P відповідають стехіометричному складу й сполуці 65 ат.% Te .

Робота виконана за підтримки Українського фонду фундаментальних досліджень (грант № UU 42/006-2011) і CRDF грант № UKP2-7074-KK-12.

Література

1. Anatyshuk L.I., Thermoelements and Thermoelectric Devices: Reference Book, Kyiv, Naukova Dumka, 1979.
2. Scherrer H. and Scherrer S., Bismuth Telluride, Antimony Telluride and their Solid Solution, CRC Handbook of thermoelectric, Edited by D.M. Rowe, 1995, p. 213–223.
3. Goltsman B.M., Kudinov V.A., and Smirnov I.A. Semiconducting thermoelectric materials based on Bi_2Te_3 . M.: Nauka, 1972 (in Russian).
4. Bell L.E., Cooling, Heating, Generating Power, and Recovering Waste Heat with Thermoelectric Systems, Science 321, 2008, p.1457 - 1467.
5. Хансен М. Структуры двойных сплавов. / М. Хансен, К. Андерко // Т. 2, Москва, Металлургиздат, 1962, с. 256–259.
6. Вол А.Е., Строение и свойства двойных металлических систем. / А.Е. Вол // Т. 2, Москва, Госиздат. физ.–мат. лит.–ры, 1962, с. 235–257.
7. Offergeld G. and Van Cakenberghe, J. Determination de la coimposition a fusion congruente de semiconducteurs binaires par analyse thermique differentielle application a Bi_2Te_3 , Sb_2Te_3 et

- Bi_2Se_3 , J. Phys. Chem. Sol. 11, 1959, p. 310-314.
8. Brebrick R. F. Homogeneity ranges and T_{e2} -pressure along the three-phase curves for Bi_2Te_3 and a 55–58 at.% Te, peritectic phase, J. Phys. Chem. Sol., 30, 1969, p. 719–731.
9. Glatz A.C., An Evaluation of the Bismuth-Tellurium Phase System, J. Electrochem. Soc., 112(12), 1965, p. 1204-1207.
10. Satterthwaite C.B. and Ure R. W. Electrical and Thermal Properties of Bi_2Te_3 , Phys. Rev., 108, 1957, p. 1164–1170.
11. Полупроводниковые соединения, их получение и свойства. / Н.Х. Абрикосов, В.Ф. Банкаина, Л.В. Порецкая [и др.] // Москва, Наука, 1967.
12. Стасова М.М. Рентгенографическое исследование некоторых халькогенидов висмута и сурьмы. / М.М. Стасова // Журнал структурн. химии, 5, 1964, с. 793–794.
13. Стасова М.М., Карпинский О. Г. Слоиности в структурах селенидов и теллуридов висмута и теллуридов сурьмы. Журнал структурн. химии, 8, 1967, с. 85–88.
14. Стасова М.М. О кристаллической структуре селенидов висмута и теллуридов сурьмы и висмута. / М.М. Стасова // Журнал структурн. химии, 8, 1967, с. 655–661.
15. Harman T.C., Paris B., Miller S.E., and Goeing H.L., Preparation and some physical properties of Bi_2Te_3 , Sb_2Te_3 , and As_2Te_3 , J. Phys. Chem. Sol., 2, 1957, p. 181-190.
16. Miller G.R., Li Che-Yu, Evidence for the existence of antistructure defects in bismuth telluride by density measurements, J. Phys. Chem. Sol., 26, 1965, p. 173–177.
17. Fleurial J.P., Gailliard L., Triboulet R., Scherrer H., and Scherrer S.. Thermal properties of high quality single crystals of bismuth telluride – part 1: experimental characterization, J. Phys. Chem. Sol., 49, 1988, p. 1237-1247.
18. Fleurial J.P., Gailliard L., Triboulet R., Scherrer H., and Scherrer S.. Thermal properties of high quality single crystals of bismuth telluride – part 2: mixed – scattering model. J. Phys. Chem. Solids, 49, 1988, p. 1249-1257.
19. Rogacheva E.I., Percolation effects and thermoelectric materials science. J. Thermoelectricity, № 2, 2007, p. 61-72.

Надійшла до редакції 17.12.2015