

УДК 537.322; 539.23; 538.9

Рогачева Е.И.¹, Будник А.В.¹,
Водорез О.С.¹, Добротворская М.В.²

¹Национальный технический университет
«Харьковский политехнический институт»,
ул. Фрунзе 21, Харьков 61002, Украина;

²Институт монокристаллов НАН Украины,
пр. Ленина 60, Харьков 61001, Украина

ВЛИЯНИЕ ОТКЛОНЕНИЯ ОТ СТЕХИОМЕТРИИ НА ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ И МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА Bi_2Te_3

Для сплавов системы Bi-Te в интервале составов вблизи соединения Bi_2Te_3 (57.5-70 ат.% Te) при комнатной температуре получены зависимости коэффициента Зеебека S , коэффициента Холла R_H , электропроводности σ , подвижности носителей заряда μ , термоэлектрической мощности P и микротвердости H от концентрации Te. Объекты исследования – поликристаллические образцы, приготовленные ампульным методом и подвергнутые длительному гомогенизирующему отжигу при 670 К. Установлено, что при отклонении от стехиометрического состава (60 ат.% Te) в сторону Bi до 57.5 ат.% Te и в сторону Te до ~ 61 ат.% Te наблюдается падение S , R_H , μ и возрастание H ; при ~ 61 ат.% Te имеет место инверсия типа проводимости $p \rightarrow n$, а точке инверсии соответствуют минимальные значения σ и μ . В области с электронной проводимостью вблизи 63 ат.% Te на зависимостях свойств от состава наблюдаются экстремумы, а, начиная с ~ 65 ат.% Te, S , R_H и μ практически не изменяются с составом, в то время как H монотонно увеличивается. Максимальные значения P соответствуют стехиометрическому составу (p -тип проводимости) и составу 65 ат.% Te (n -тип проводимости). Высказаны предположения о возможных причинах указанного сложного характера изменения свойств при отклонении от стехиометрического состава.

Ключевые слова: теллурид висмута, нестехиометрия, термоэлектрические свойства, микротвердость.

For alloys in the Bi-Te system with compositions in the vicinity of Bi_2Te_3 (57.5-70 at.% Te), 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.% Te) to the Bi side down to 57.5 at.% Te and to the Te side up to ~ 61 at.% Te, 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.% Te, extrema are observed in the property-composition dependences, and starting from ~ 65 at.% Te, 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.% Te (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.

Введение

Отклонение от стехиометрии относится к одному из основных способов управления свойствами полупроводниковых соединений. Это стимулирует проведение детальных исследований термоэлектрических (ТЭ) свойств перспективных ТЭ материалов в зависимости от степени отклонения от стехиометрии.

Теллурид висмута Bi_2Te_3 и твердые растворы на его основе – хорошо известные ТЭ материалы, широко используемые при производстве различного рода охлаждающих устройств и наиболее эффективно работающие при температурах вблизи комнатной [1 – 4].

Компоненты Bi и Te имеют неограниченную взаимную растворимость в жидком состоянии. В твердом состоянии в системе $Bi-Te$ установлено образование ряда соединений (Bi_2Te_3 , Bi_7Te_3 , Bi_2Te , $BiTe$ и др.), из которых только Bi_2Te_3 плавится конгруэнтно при температуре 859 К, а остальные образуются по перитектическим реакциям [5, 6]. В области составов между соединением Bi_2Te_3 и Te никаких промежуточных фаз не обнаружено и имеет место диаграмма состояния эвтектического типа (температура эвтектики – 687 К). Известно, что вблизи соединения Bi_2Te_3 максимум на кривых ликвидуса и солидуса смещен от стехиометрического состава в сторону избытка Bi и при температуре конгруэнтного плавления соответствует, согласно данным различных авторов, составам: 59.935 ат.% Te [7], 59.95 ат.% Te [8] и 59.8 ат.% Te [9]. Для определения границ области гомогенности (ОГ) Bi_2Te_3 в системе $Bi-Te$ различными авторами использовались измерения концентрации носителей заряда $n(p)$ [10], электропроводности σ [11], коэффициента Зеебека S [10, 11], параметров элементарной ячейки [9], оптической плотности паров [8], а также данные дифференциально-термического анализа [9]. На сегодняшний день известно, что Bi_2Te_3 существует в узком интервале концентраций, причем данные различных авторов относительно границ ОГ Bi_2Te_3 достаточно хорошо согласуются между собой, соответствуя 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]. Однако, как видно, имеющиеся в литературе данные относятся к

достаточно высоким температурам.

Bi_2Te_3 кристаллизуется в ромбоэдрической решетке типа тетрадимита, в основе которой лежит девятислойная упаковка из атомов Bi и Te (пространственная группа $R\bar{3}m-D^5_{3d}$) [2, 3, 12 – 14], и характеризуется анизотропией свойств. Ромбоэдрическую решетку типа тетрадимита можно рассматривать как гексагональную слоистую структуру, одна ячейка которой является последовательным наложением трех пятислойных групп, чередование слоев в которой происходит по схеме: $-B^1-A-B^2-A-B^1-$, где $A - Bi$, $B - Te$, а индексы 1 и 2 указывают на различие положений атомов Te в кристаллической решетке. Рентгенографические исследования других фаз системы $Bi-Te$ [12 – 14] показали, что все они кристаллизуются в гексагональной слоистой структуре, состоящей из пяти атомных упаковок со вставленными между ними дополнительными слоями атомов одного сорта, перпендикулярных оси c , и разным количеством и порядком чередования слоев.

При отклонении от стехиометрии в кристаллической решетке образуются структурные дефекты. Было установлено, что при стехиометрическом составе (60 ат.% Te) и при отклонении от него в сторону избытка Bi проявляется p -тип проводимости, а в сторону избытка $Te - n$ -тип. Харман Т. для объяснения аномального поведения носителей заряда по сравнению с тем, что имеет место, например, в $PbTe$ впервые предположил [15], что в нестехиометрическом Bi_2Te_3 в основном образуются антиструктурные дефекты (АД). В работе [16] для идентификации типа дефектов проводилось сравнение экспериментально полученных методом гидростатического взвешивания значений плотности монокристаллов теллурида висмута различного состава и результатов теоретического расчета в предположении различных моделей дефектообразования. Было показано, что при отклонении от стехиометрии в сторону избытка Bi наиболее вероятно образование АД Bi_{Te} , а при избытке Te экспериментальные значения плотности были ближе к значениям, рассчитанным, исходя из вакансионной модели. Однако сами авторы работы [16] указали на приближенность теоретических расчетов, не учитывающих зависимость параметра решетки от состава и использующих ряд допущений при определении концентраций носителей заряда из электрических данных. Поэтому обычно считают, что основным типом дефектов при отклонении от стехиометрии как в сторону избытка Te , так и в сторону избытка Bi являются АД $-Te_{Bi}$ и Bi_{Te} , соответственно.

В ряде работ исследовались зависимости ТЭ свойств: S [11, 10, 2, 17, 18], R_H [10, 2, 17, 18], $n(p)$ [10, 2, 17, 18], электропроводности σ [11, 17, 18, 2], теплопроводности λ [10, 17, 18], уровня Ферми [18], числа Лоренца [18], ТЭ добротности Z [2, 17], – от состава в области, прилежащей к Bi_2Te_3 . Измерения ТЭ свойств проводились обычно на монокристаллических образцах. В большинстве имеющихся работ для характеристики степени отклонения от стехиометрии в монокристаллах использовались не состав кристаллов, а состав расплава, из которого выращивались кристаллы (точка на линии ликвидус) или температура изотермического отжига (эти две характеристики связаны

между собой), либо концентрация носителей заряда в полученных кристаллах, состав которых не совпадает с составом жидкой фазы [10, 2, 17, 18]. Прямая связь между составом кристаллов и их свойствами может быть установлена (как это впервые делалось в работе [10]) путем расчета на основе значений $n(p)$ и параметров решетки концентрации дефектов, однако при этом должно быть точно известно электрическое действие того или иного дефекта нестехиометрии, его валентное состояние.

Авторы работы [10] получили зависимости $n(p)$, S , R_H от состава расплава, из которого выращивались монокристаллы Bi_2Te_3 , и впервые показали, что кристалл, находящийся в равновесии с жидкостью состава 62.8 ат.% Te , имеет минимальную концентрацию носителей заряда каждого типа, а его плотность совпадает с плотностью, рассчитанной по параметрам кристаллической решетки кристалла стехиометрического состава. При большей концентрации Te в расплаве кристаллы имеют n -тип проводимости, при меньшей – p -тип проводимости.

В работах [2, 17, 18] были проведены аналогичные исследования, но авторы применили усовершенствованный метод выращивания монокристаллов, позволивший повысить их качество. Они также получили зависимости S , R_H , σ , λ , Z от состава расплава. Согласно этим данным, максимальные значения ТЭ добротности ($Z = 2.9 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$) наблюдались для материалов с электронной проводимостью и соответствовали составу расплава 64 ат.% Te .

Анализ имеющихся работ по исследованию характера изменения свойств в области составов, примыкающей к соединению Bi_2Te_3 в системе $Bi-Te$, показывает, что в литературе практически отсутствуют сведения об исследовании свойств поликристаллов, хотя, для ТЭ применений используются в основном поликристаллические образцы. Кроме того, поскольку линия солидуса, определяющая предельную растворимость Bi или Te в Bi_2Te_3 в твердом состоянии, построена только для достаточно высоких температур, а область применения материалов на основе Bi_2Te_3 – температуры вблизи комнатной, получить такие сведения желательно и для более низких температур.

Цель настоящей работы – проведение детальных исследований зависимостей ТЭ свойств и микротвердости от концентрации Te в поликристаллическом теллуриде висмута, подвергнутом длительному изотермическому отжигу в твердом состоянии

Методика эксперимента

Синтез поликристаллов проводили методом прямого сплавления Bi и Te высокой степени чистоты (99.999 ат. % основного компонента) в эвакуированных кварцевых ампулах при температуре $(1020 \pm 10) \text{ K}$ в течение 5 – 6 часов, отжига при $(670 \pm 5) \text{ K}$ в течение 300 часов и последующего охлаждения до комнатной температуры со скоростью выключенной печи. Всего было приготовлено 28 сплавов различного состава в интервале концентраций 57.5 – 70 ат.% Te . Некоторые составы (например, 60 ат.% Te , 59.93 ат.% Te ,

62.8 ат.% Te) готовились по 2 – 3 раза, чтобы убедиться в воспроизводимости состава и свойств при повторных синтезах. Сравнение свойств образцов одного и того же состава после повторных синтезов показало, что различие в значениях характеристик не превышало погрешности их измерения.

Микротвердость измеряли при комнатной температуре на приборе ПМТ-3, используя алмазную пирамидку, при постоянной нагрузке на индентор $P = 0.49$ Н. Время нагружения, выдержки под нагрузкой и время снятия нагрузки составляли по 10 с. Юстировку прибора проводили с помощью свежих сколов кристаллов KCl . Подготовка поверхности для измерения H (шлифовка, механическая полировка и травление) была идентичной для всех образцов. Измерение H каждого образца проводили не менее чем в 30 точках образца с последующей статистической обработкой результатов. Относительная среднеквадратичная флуктуация не превышала для всех образцов 3%.

Измерения коэффициента Зеебека S проводили компенсационным методом относительно медных электродов при комнатной температуре в не менее чем 20 точках образца с дальнейшей статистической обработкой результатов измерения. Среднеквадратичная относительная ошибка для всех образцов не превышала 3%. Электропроводность σ и коэффициент Холла R_H измеряли стандартным dc методом с точностью $\pm 5\%$. Холловская подвижность μ рассчитывалась как $\mu = R_H \cdot \sigma$, а значение ТЭ мощности – по формуле $P = S^2 \cdot \sigma$. Измерения проводили на образцах в форме параллелепипедов размерами $10 \times 2 \times 3$ мм, вырезанных из полученных слитков.

Результаты

На рис. 1, $a - d$ приведены зависимости S , R_H , μ , H и P от концентрации Te . Можно видеть, что зависимости носят достаточно сложный немонотонный характер.

S и R_H зависимости (рис. 1, a, b) во многом сходны: на обеих кривых при стехиометрическом составе (60 ат.% Te) с дырочной проводимостью наблюдаются максимумы, при отклонении от стехиометрии в сторону теллура S и R_H снижаются и вблизи состава 61 ат.% Te происходит инверсия типа проводимости $p \rightarrow n$. Отметим, что положение точки инверсии очень близко к положению точки инверсии, определенной в работе [11], в которой были измерены S и σ вблизи стехиометрического состава на поликристаллических образцах. В области с проводимостью n -типа S возрастает до ~ 64 ат.% Te , после чего практически не изменяется. Зависимость R_H от состава в n -области более сложна: после точки инверсии R_H растет, проходит через максимум при ~ 63 ат.% Te , снижается до 65 ат.% Te , сохраняя далее практически постоянное значение.

На зависимости μ от состава (рис. 1, b) можно видеть два отчетливых максимума: при стехиометрическом составе (60 ат.% Te) в p -области и при составе ~ 63 ат.% Te в n -области.

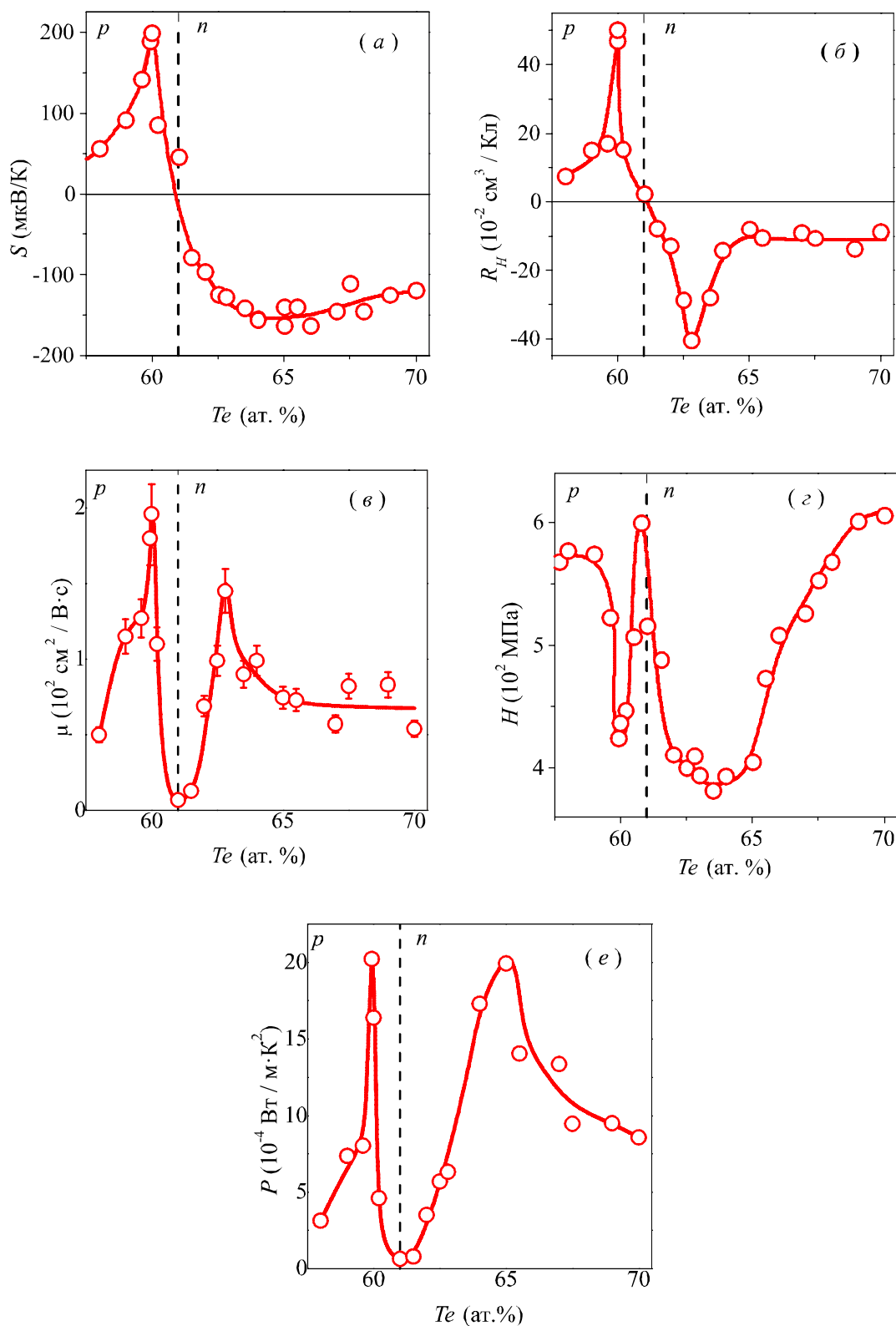


Рис. 1. Зависимости коэффициента Зеебека S (а), коэффициента Холла R_H (б), подвижности носителей заряда μ (в), микротвердости H (г) и термоэлектрической мощности $P = S^2\sigma$ (д) от концентрации Te в системе $\text{Bi} - \text{Te}$ в области составов, примыкающей к соединению Bi_2Te_3 .

Необычный характер имеет концентрационная зависимость H (рис. 1, z). При отклонении от стехиометрического состава в обе стороны (до ~ 59.5 и 61 ат.% Te) H возрастает, что согласуется с обычно наблюдаемым упрочнением кристаллической решетки при введении в кристалл дефектов. Однако при 61 ат.% Te наблюдается резкое падение H до значений, даже более низких, чем при 60 ат.% Te , продолжающееся до ~ 63 ат.% Te . В результате составам 60 и 63 ат.% Te соответствуют минимумы H , а точке инверсии знака проводимости – максимум H . Далее H монотонно увеличивается с ростом концентрации Te до 70 ат.% Te . Резкое снижение H , наблюдаемое в интервале составов $61 - 63$ ат.% Te , сопровождается ростом σ , μ , R_H и S . Вблизи 63 ат.% Te на зависимостях σ , μ , R_H наблюдаются максимумы, на кривой $H - \text{состав}$ – минимум, а коэффициент Зеебека перестает практически изменяться.

Термоэлектрическая мощность обнаруживает два максимума на зависимости P от концентрации Te – при 60 и ~ 65 ат.% Te .

Обсуждение результатов

Отклонение от стехиометрического состава соединения приводит к образованию структурных дефектов, что, в свою очередь, должно привести к росту концентрации носителей заряда (если дефекты электрически активны), увеличению рассеяния электронов (дырок) и фононов на дефектах, а также росту напряжений в кристаллической решетке. Исходя из этого, нетрудно объяснить наблюдаемое падение S , R_H и μ , а также рост H при отклонении от стехиометрического состава в обе стороны. Появление электрически активных АД того или иного типа при отклонении от стехиометрии приводит к росту концентрации носителей заряда, а, следовательно, к снижению S и R_H , а увеличение рассеяния на дефектах – к падению μ . Поскольку введение в стехиометрическое соединение различных дефектов, в том числе дефектов нестехиометрии, приводит к упрочнению решетки и росту H , увеличение H при отклонении от стехиометрии до ~ 61 и 59.5 ат.% Te (рис. 1, z) приближенно может указывать на границы ОГ Bi_2Te_3 . Со стороны избытка Bi определение границы ОГ можно сделать достаточно точно по положению перегиба на зависимости H от состава.

Сложнее обстоит дело с определением границы ОГ Bi_2Te_3 со стороны избытка Te . В соответствии с диаграммой состояния $Bi-Te$, при избытке Te относительно стехиометрического состава и охлаждении расплава ниже температуры эвтектики в условиях термодинамического равновесия сплавы представляют собой двухфазную смесь твердого раствора на основе Bi_2Te_3 и Te . Можно допустить, что после проведенного нами длительного изотермического отжига при температуре 670 К равновесие при этой температуре достигается. Последующее охлаждение со скоростью выключенной печи до комнатной температуры, учитывая малую скорость диффузии при столь низких температурах и малое время выдержки, вряд ли изменит ситуацию и предположительно

можно говорить о сохранении равновесия при 670 К при охлаждении до комнатной температуры.

Как отмечалось выше, размеры ОГ Bi_2Te_3 при повышенных температурах, по данным различных авторов, не превышают интервала составов 50.4 – 60.5 ат.% Te . Сообщалось также [2, 17], что при понижении температуры предельная растворимость Te увеличивается. Хотя речь шла о высоких температурах, можно допустить, что расширение ОГ имеет место вплоть до температуры эвтектики (687 К) и при температуре 670 К (температура отжига), близкой к температуре эвтектики, граница ОГ со стороны избытка Te превышает 61 ат.% Te . Тот факт, что смена знака проводимости происходит при 61 ат.% Te , показывает, что этот состав находится в пределах ОГ, хотя и близко к ее границе, о чем свидетельствует наблюдаемый рост H только до ~ 61 ат.% Te .

С другой стороны, требует объяснения тот факт, что точка инверсии соответствует 61 ат.% Te , а не стехиометрическому составу, что можно было бы ожидать, учитывая данные, полученные в работах [10, 17] для монокристаллических образцов. Причиной этого может быть действие нескольких факторов. Во-первых, смещение точки конгруэнтного плавления в сторону избытка Bi [7–9] приводит к тому, что стехиометрический состав уже содержит достаточно высокую концентрацию носителей заряда p -типа вследствие появления АД Bi_{Te} . Поэтому при отклонении от стехиометрии в сторону избытка Te и появлении дефектов донорного типа (АД Te_{Bi}) требуется определенное количество последних, чтобы нейтрализовать акцепторное действие АД, имеющих в стехиометрическом Bi_2Te_3 , что приводит к смещению точки инверсии в сторону Te . Кроме того, как отмечалось выше, при отклонении от стехиометрии в сторону избытка Te наиболее вероятно образование АД Te_{Bi} , однако, согласно [9], не исключается возможность образования катионных вакансий Bi , проявляющих акцепторное действие. В этом случае точка инверсии будет дополнительно сдвигаться в сторону избытка теллура.

Если исходить из предположения, что предельная растворимость со стороны Te близка к 61.0 ат.% Te , то тогда не ясно, почему после ~ 61 ат.% Te H резко падает, достигая значения, которое оказывается ниже значения H для стехиометрического Bi_2Te_3 (рис. 1, z). Это указывает на резкое уменьшение искажений кристаллической решетки, разупрочнение кристалла и может свидетельствовать о наличии фазового перехода. С этим согласуется и рост подвижности, сопровождающий падение H (рис. 1, e).

В ряде работ одного из авторов данного сообщения с соавторами были выявлены концентрационные аномалии различных физических свойств, в том числе H и μ , в области малых концентраций примеси (0.5 – 1.0 ат.%), наличие которых связывалось с критическими явлениями, сопровождающими фазовый переход перколяционного типа от разбавленных к концентрированным твердым растворам [19]. Было высказано предположение о существовании в любом твердом растворе области разупрочнения, соответствующей переходу к состоянию, когда взаимодействие дефектов охватывает весь

кристалл, приводя к качественному изменению динамики движения дислокаций, увеличению их подвижности, макроскопическим следствием чего является разупрочнение, т.е., падение H . Указанный эффект разупрочнения, очевидно, должен быть особенно значительным при упорядоченном расположении дефектов. В связи с этим можно предположить, что вблизи границы ОГ концентрация дефектов становится столь значительной, что образуются перколяционные каналы, связывающие деформационные поля отдельных дефектов и пронизывающие кристалл. Достижение порога протекания стимулирует процессы самоорганизации в подсистеме дефектов, снижающие внутреннюю энергию кристалла и приводящие к образованию новой (помимо Bi_2Te_3) упорядоченной фазы, имеющей свою стехиометрию и ОГ. Поэтому свойства продолжают изменяться с составом.

Еще одной причиной сложной зависимости свойств от состава могут быть явления, сопровождающие выделения второй фазы при переходе через линию солидуса. В соответствии с диаграммой состояния $Bi-Te$, после достижения границы ОГ должно начаться выделение Te . Кристаллическая решетка Te не может быть получена простым перераспределением атомов по узлам решетки Bi_2Te_3 на расстояния, соизмеримые с межатомными расстояниями, как в случае упорядочения, так как структуры Bi_2Te_3 и Te существенным образом отличаются. Поэтому выделению второй фазы может предшествовать образование промежуточных неравновесных структур. В этом случае свойства также могут изменяться сложным образом. Если предположить, что после 61 ат.% Te выделения второй фазы все же начались, то трудно ожидать при этом резкого падения H , поскольку на начальной стадии выделения второй фазы обычно мелкодисперсны, кристаллическая решетка упрочняется и H не падает, а возрастает.

Можно предположить далее, что наблюдаемые эффекты определенным образом связаны с действием кинетических факторов. При охлаждении сплавов от температуры эвтектики до комнатной температуры, в соответствии с равновесной диаграммой состояния, ОГ должна сужаться. При достаточно быстром охлаждении сплавов со скоростью выключенной печи от температуры отжига (670 К) до комнатной, ввиду малой скорости диффузии атомов при этих температурах и малого времени выдержки, этот процесс полностью не реализуется, но создается некое промежуточное неравновесное состояние, при котором кристалл пересыщен дефектами. Однако при введении дополнительного количества избыточного Te система скачком переходит в равновесное (или квазиравновесное) состояние, приводя к резкому снижению H и росту μ . При дальнейшем увеличении концентрации сверхстехиометрического Te система приходит в равновесное состояние и электрофизические свойства перестают изменяться с составом, как и должно быть в двухфазной системе. При распаде твердого раствора в квазибинарной системе в состоянии равновесия свойства матричной фазы не должны изменяться с составом. Рост H в эвтектической области 65 – 70 ат.% Te объясняется тем, что измеряется

усредненная величина H , которая возрастает в связи с ростом концентрации Te , микротвердость которого превышает $H Bi_2Te_3$.

Итак, к числу возможных причин наблюдаемого изменения ТЭ параметров вплоть до ~ 65 ат.% Te можно отнести: 1) образование промежуточной упорядоченной фазы со своей стехиометрией и ОГ по аналогии с тем, как это имеет место со стороны избытка Bi ; 2) сложный процесс начала выделения второй фазы и возможность образования промежуточных неравновесных состояний; 3) действие кинетических факторов – появление неравновесных состояний, в которых находятся сплавы после быстрого охлаждения от температуры длительного отжига до комнатной температуры, и постепенный переход к равновесию по мере увеличения степени отклонения от стехиометрии.

Для окончательного выяснения причин сложной зависимости ТЭ и механических свойств Bi_2Te_3 от степени отклонения от стехиометрии в сторону избытка Te требуется проведение детальных исследований микроструктуры и кристаллической структуры в зависимости от состава и термической обработки, что является предметом наших будущих исследований.

Выводы

При комнатной температуре на поликристаллических образцах, подвергнутых длительному гомогенизирующему отжигу при 670 К и последующему охлаждению со скоростью выключенной печи, исследовано влияние отклонения от стехиометрии на термоэлектрические и механические свойства полупроводникового соединения Bi_2Te_3 при изменении содержания Te от 57.5 до 70 ат.%. Проведенный комплекс экспериментальных исследований и их анализ позволил сделать следующие выводы:

1. После используемой технологии приготовления образцов границы области гомогенности находятся в пределах 59.5 – 61 ат.% Te . В этой области при отклонении от стехиометрического состава (60 ат.% Te) как в сторону избытка Bi , так и в сторону избытка Te наблюдается падение S , R_H и μ и рост H , что связывается с введением в кристалл дефектов нестехиометрии, повышающих концентрацию носителей заряда и уровень напряжений в кристаллической решетке. При увеличении концентрации Te вблизи 61 ат.% Te имеет место инверсия типа проводимости $p \rightarrow n$.
2. Обнаружен сложный характер изменения свойств с составом за пределами ОГ в области с электронной проводимостью. Вблизи 63 ат.% Te на зависимостях свойств от состава наблюдаются экстремумы, а, начиная с ~ 65 ат.% Te , S , R_H и μ практически не изменяются с составом, а H монотонно увеличивается.
3. К числу возможных причин наблюдаемого сложного характера изменения свойств за пределами области гомогенности отнесены: 1) образование промежуточной упорядоченной фазы со своей стехиометрией и ОГ после достижения порога перколяции

в подсистеме дефектов; 2) сложный процесс начала выделения второй фазы (Te) и возможность образования промежуточных неравновесных состояний; 3) действие кинетических факторов – появление метастабильных состояний, в которых находятся сплавы после быстрого охлаждения от температуры отжига до комнатной температуры, и постепенный переход к равновесию по мере увеличения степени отклонения от стехиометрии.

4. Максимальные значения термоэлектрической мощности P соответствуют стехиометрическому составу и составу 65 ат.% Te .

Работа выполнена при поддержке Украинского фонда фундаментальных исследований (грант № UU 42/006-2011) и CRDF грант № UKP2-7074-KK-12.

Литература

1. Anatyshuk L.I., Thermoelements and Thermoelectric Devices: Reference Book. К.: 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 . – М.: 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., Андерко К., Структуры двойных сплавов, Т. 2, Москва, Металлургиздат, 1962, с. 256 – 259.
6. Вол А.Е., Строение и свойства двойных металлических систем, 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 Te_2 – 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.V. and Ure R. W. Electrical and Thermal Properties of Bi_2Te_3 , Phys. Rev., 108, 1957, p. 1164 – 1170.
11. Абрикосов Н.Х., Банкина В.Ф., Порецкая Л.В., Скуднова Е.В., Шелимова Л.Е., Полупроводниковые соединения, их получение и свойства, Москва, Наука, 1967.
12. Стасова М.М. Рентгенографическое исследование некоторых халькогенидов висмута и сурьмы. 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. 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.

Поступила в редакцию 17.12.2014