

Меньшикова С.І., канд. фіз.-мат. наук
Рогачова Е.І., докт. фіз.-мат. наук, професор



Меньшикова С.І.

Національний Технічний університет
 “Харківський Політехнічний Інститут”
 вул. Кирпичова, 2, м. Харків, 61002, Україна



Рогачова Е.І.

ВПЛИВ ВІДХИЛЕННЯ ВІД СТЕХІОМЕТРІЇ НА ТЕПЛОПРОВІДНІСТЬ ПОЛІКРИСТАЛІВ Bi_2Se_3

Отримано залежності електронної та граткової теплопровідності від складу (59.9 - 60.0 ат. % Se) полікристалів Bi_2Se_3 після довготривалого відпалу за температури 650 К. Виявлено немонотонний характер цих залежностей, який пояснюється зміною у фазовому складі та дефектній структурі при відхиленні від стехіометрії. Зроблено оцінку меж області гомогенності Bi_2Se_3 . Результати даної роботи підтверджують результати, які були отримані нами раніше при дослідженні впливу відхилення від стехіометрії (59.9 - 60.0 ат. % Se) на електропровідність, коефіцієнт Холла, коефіцієнт Зеебека та мікротвердість полікристалів Bi_2Se_3 після аналогічної технології приготування. Бібл. 33, рис. 3.

Ключові слова: селенід вісмуту, стехіометрія, концентрація, дефектна структура, теплопровідність

Вступ

Тверді розчини на основі селеніду вісмуту є добре відомими термоелектричними (ТЕ) матеріалами n -типу провідності, які широко використовуються в охолоджуючих пристроях [1]. Bi_2Se_3 належить до класу вузькозонних напівпровідників та проявляє унікальні властивості топологічних ізоляторів - матеріалів, які представляють собою діелектрики із металевим шаром на поверхні [2]. Ефективність ТЕ перетворювача енергії залежить від величини ТЕ добротності Z матеріалу ($Z = S^2 \cdot \sigma / \lambda$, де σ та λ – електропровідність та теплопровідність, відповідно, S – коефіцієнт Зеебека).

Bi_2Se_3 представляє собою бертолід [3-5], область гомогенності (ОГ) якого за температури $T > 675$ К зміщена у бік надлишку вісмуту [6]. Bi_2Se_3 плавиться конгруентно за температури 979 К з відкритим максимумом [3,7,8], який відхилений від стехіометрії та знаходиться при (59.98 ± 0.01) ат. % Se [3 – 6, 9].

Bi_2Se_3 завжди має провідність n -типу, що пов'язується зазвичай із наявністю великої кількості вакансій Se (V_{Se1}) [5, 6, 10 – 21], які є донорами. Існування такого типу дефекта (V_{Se1}) було підтверджено рядом авторів [6, 12, 15 – 18, 22 – 24] за допомогою різних експериментальних та теоретичних методів (скануюча тунельна мікроскопія, вимірювання коефіцієнта Холла в діапазоні температур 80 - 330 К, розрахунок енергій утворення різних типів дефектів, тощо). Пізніше [24 – 26] було висловлено припущення про співіснування V_{Se1} та антиструктурних дефектів (АД) - атоми вісмуту, які розміщені на позиціях атомів селену (Bi_{Se}) в сполуці n - Bi_2Se_3 .

Відхилення від стехіометрії в хімічній сполуці призводить до появи власних дефектів, концентрація яких змінюється в межах ОГ сполуки, що може визначати властивості ТЕ матеріалу. Аналіз літератури показав, що межі ОГ Bi_2Se_3 визначені лише для температур вище 675 К [6], а межі максимальної ОГ становлять $(59.984 - 59.997)$ ат.% Se за температури 900 К. Незважаючи на те, що

Bi_2Se_3 використовується в термоелектриці за температур, близьких до кімнатної, дослідження меж ОГ за таких температур практично не проводилось. У нашій попередній роботі [27] на основі дослідження електропровідності, коефіцієнта Холла, коефіцієнта Зеебека та мікротвердості полікристалів Bi_2Se_3 із відхиленням від стехіометрії у бік надлишку Bi після довготривалого відпалу за температури 670 К з наступним охолодженням до кімнатної температури була зроблена оцінка меж ОГ. Вивчення теплових властивостей таких кристалів дозволить розширити спектр досліджень, доповнити та/або підтвердити результати роботи [27]. Наскільки нам відомо, жодного дослідження теплових властивостей полікристалів Bi_2Se_3 при відхиленні від стехіометрії ще не проводилось.

Типові значення λ для монокристалів Bi_2Se_3 знаходяться в межах $2.5-3.1 \text{ Вт}\cdot\text{м}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$ [12, 28, 29], а для пресованих полікристалів – в межах $1.0-1.3 \text{ Вт}\cdot\text{м}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$ [30-32]. Також відомо, що зазвичай електронна складова теплопровідності є близькою до граткової в монокристалічних [28] та пресованих [33] кристалах. В моно- та полікристалах Bi_2Se_3 за кімнатної температури характерними є значення $Z = 5 \cdot 10^{-4} \text{ К}^{-1}$ [29] та $Z = 1.6 \cdot 10^{-4} \text{ К}^{-1}$ [33], відповідно.

Метою роботи було вивчення впливу відхилення від стехіометрії на теплопровідність та ТЕ добротність полікристалів Bi_2Se_3 за кімнатної температури.

Методика експерименту

Полікристали $Bi-Se$ з різною концентрацією Se (59.9 – 60.0) ат. % були отримані прямим сплавленням високочистих (99.999 ат.% основного компонента) Bi і Se в вакуумованих кварцових ампулах за температури $T = (980 \pm 10) \text{ К}$. Розплав витримували за цієї температури протягом 3 год із використанням вібраційного перемішування. Після цього сплав відпалювали протягом 200 год за температури $T = 820 \text{ К}$ із наступним охолодженням до кімнатної температури зі швидкістю вимкненої печі. Синтезовані сплави використовували для подальшого виготовлення порошків для пресування з розміром частинок 200 мкм. Пресовані зразки готували методом холодного пресування при фіксованому навантаженні 400 МПа протягом 60 с з подальшим гомогенізуючим відпалом у вакуумованих кварцових ампулах за температури 650 К протягом 250 год та з наступним охолодженням до кімнатної температури.

Теплопровідність λ вимірювали методом динамічного калориметра в режимі постійного теплового потоку з використанням експериментальної установки IT- λ -400. Похибка вимірювань λ не перевищувала $\pm 5 \%$. Вимірювання проводили за кімнатної температури.

Визначення граткової компоненти теплопровідності λ_{ph} було проведено шляхом віднімання електронної компоненти λ_{el} із загальної λ . Значення λ_{el} були розраховані з використанням закону Відемана-Франці:

$$I_{el} = L\sigma T,$$

де L – число Лоренца ($L = 2.44 \cdot 10^{-8} \text{ В}^2/\text{К}^2$ для виродженої статистики), T – температура. При розрахунку λ_{el} були використані значення σ , отримані у нашій попередній роботі [27] для полікристалів Bi_2Se_3 із відхилом у бік надлишку Bi після аналогічної технології приготування.

Експериментальні результати та обговорення

Досліджувані кристали були однорідними за своїм хімічним складом та властивостями [27].

Отримана залежність λ від складу пресованих кристалів $Bi-Se$ за кімнатної температури представлена на рис. 1.

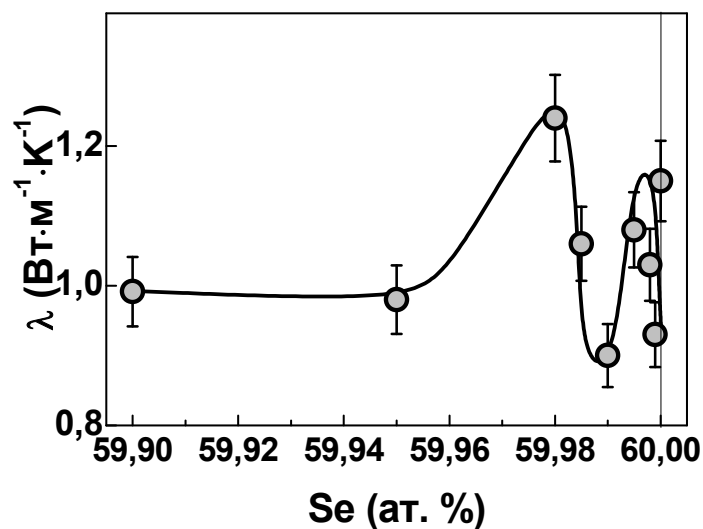


Рис. 1. Залежність теплопровідності λ від вмісту Se в полікристалах Bi-Se за кімнатної температури

Результати розрахунку λ_{el} та λ_{ph} полікристалів Bi-Se з різним складом наведено на рис. 2.

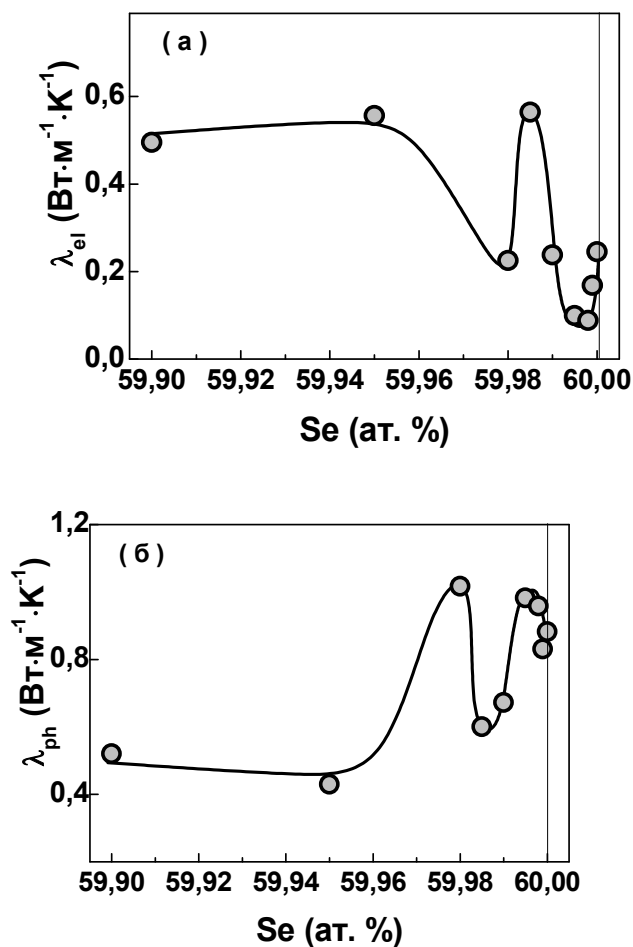


Рис. 2 - Залежності електронної λ_{el} (а) та граткової λ_{ph} (б) складових теплопровідності від вмісту Se в полікристалах Bi-Se

Використовуючи значення σ та S , які були отримані в нашій попередній роботі [27], та λ , отримані в даній роботі, зроблено розрахунок величини ТЕ добротності кристалів Bi_2Se_3 із надлишком Bi в залежності від складу (рис. 3).

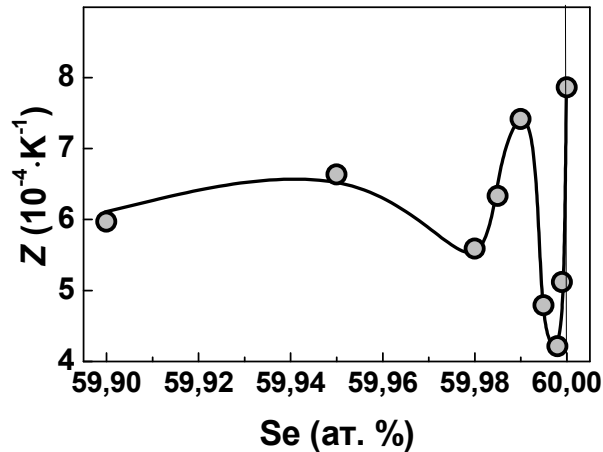


Рис. 3 - Залежність ТЕ добротності Z від вмісту Se в полікристалах $Bi-Se$

Як видно з рис. 1 та рис. 2, при відхиленні від стехіометрії Bi_2Se_3 у бік надлишку Bi спостерігаються загальні тенденції до збільшення λ_{el} та зменшення λ та λ_{ph} . Починаючи з ~ 59.95 ат.% Se , значення λ_{el} , λ і λ_{ph} практично не змінюються. У діапазоні складів (59.95–60 ат.% Se) концентраційні залежності теплопровідності та її компонент є немонотонними та мають осциляційний характер. З рис. 1 та рис. 2 можна виділити п'ять ділянок з різним характером залежності властивостей від вмісту селену:

- 1) 60.0 – 59.998 ат.% Se , де λ_{el} має тенденцію до зменшення, а λ і λ_{ph} – до збільшення;
- 2) 59.998 – 59.985 ат.% Se , де λ_{el} збільшується, λ та λ_{ph} зменшуються;
- 3) 59.985–59.98 ат.% Se , де λ_{el} зменшується, λ і λ_{ph} знову збільшуються;
- 4) 59.98 – 59.95 ат.% Se , де спостерігаються збільшення σ та зменшення λ і λ_{ph} ;
- 5) 59.95 – 59.90 ат.% Se , де λ_{el} , λ та λ_{ph} не змінюються.

Слід зазначити, що характер залежностей σ (див. роботу [27]) та λ_{el} (рис. 2) від складу співпадає. Це є логічним, адже λ_{el} визначається значеннями σ . Залежності λ_{el} і λ_{ph} від складу мають протилежний характер: положення спостережуваних максимумів λ_{el} відповідають положенням мінімумів λ_{ph} .

Складний характер концентраційних залежностей властивостей сполуки при відхиленні від стехіометрії може вказувати на перетин фазових меж. Але в межах ОГ, яка представляє собою однофазну область, такий характер може вказувати на процеси самоорганізації в сполуці та визначатись перерозподілом атомів та нестехіометричних дефектів. Беручи до уваги тривалий ізотермічний відпал за температури 650 К, який було проведено для полікристалів $Bi-Se$ після пресування, можна припустити, що було досягнуто фазовий стан, близький до стану рівноваги за 650 К, і подальше охолодження зі швидкістю вимкненої печі до кімнатної температури практично не змінило цей стан.

Згідно з фазовою діаграмою стану $Bi-Se$ [3, 4, 6], за температури $T > 675$ К при відхиленні від стехіометрії у бік надлишку вісмуту має існувати двофазна область ($Bi_2Se_3 + Se$). При зниженні температури нижче 675 К межа цієї області може бути зміщена. Беручи до уваги тенденцію зміщення межі по мірі зниження температури від 900 К до 675 К [3, 6], такий зсув межі фази, ймовірно за все,

відбуватиметься в бік меншої концентрації Se. Отже, можна припустити, що перший діапазон концентрацій 60,0–59,998 ат.% Se відповідає двофазній області ($Bi_2Se_3 + Se$), яка знаходиться у стані розпаду твердого розчину. У цій області багато різних факторів можуть впливати на характер концентраційних залежностей властивостей (наприклад, кількість і розмір частинок, що виділяються, швидкість охолодження, тощо).

На другій ділянці (59.998 – 59.985 ат.% Se) можна очікувати досягнення межі ОГ Bi_2Se_3 з боку надлишку Se. Можна припустити, що подальше відхилення від стехіометрії у бік надлишку Bi в цій області призводить до збільшення V_{Se1} , які є електрично активними дефектами і призводять до збільшення концентрації електронів (λ_{el} збільшується), та створюють додаткові центри розсіяння фононів у ґратці (λ_{ph} зменшується).

Подальше відхилення від стехіометрії (область 59.985 – 59.980 ат.% Se) повинно призвести до подальшого збільшення концентрації нестехіометричних дефектів. Можна припустити, що утворення іншого типу нестехіометричних дефектів – АД акцепторного типу ($BiSe$) [18,24] – стає термодинамічно вигідним. Поява атомів Bi на позиціях атомів Se може призвести до збільшення λ_{ph} . Беручи до уваги, що дефекти Bi_{Se} мають акцепторну дію [18,23,24], ці дефекти можуть частково компенсувати донорну дію V_{Se1} і привести до зменшення λ_{el} в цій області.

Наступна ділянка концентрації 59.98 – 59.95 ат.% Se (λ_{el} зростає, λ та λ_{ph} зменшуються), ймовірно, відповідає досягненню межі ОГ Bi_2Se_3 з боку надлишку Bi. Подальші практично незмінні значення теплових властивостей кристалів в діапазоні 59.95 – 59.90 ат.% Se, швидше за все, вказують на виділення другої фази $BiSe$ [3] при перетині лінії солідуса.

Таким чином, на основі аналізу отриманих експериментальних даних (рис. 1, рис. 2) припускається, що межа ОГ Bi_2Se_3 з боку Bi лежить в діапазоні 59.98 – 59.95 ат.% Se, а з боку Se – при ~ 59.998 ат. % Se. Слід відзначити, що межі ОГ Bi_2Se_3 та характер зміни дефектної структури, експериментально визначені в даній роботі, співпадають та є додатковим підтвердженням результатів нашої попередньої роботи [27].

Аналіз розрахованих електронної та ґраткової складових λ показав, що внесок електронної складової для всіх досліджуваних зразків є близьким до ґраткового. Слід також зазначити, що при відхиленні від стехіометрії у бік надлишку Bi, внесок λ_{ph} у загальну теплопровідність стає меншим (див. рис. 26). Логічно пов'язати таку тенденцію із утворенням дефектів різного типу у кристалах. Останнє вказує на те, що фонони переважно розсіюються на дефектах (ймовірно, $BiSe$ та V_{Se1}).

Слід зазначити, що значення λ_{ph} для стехіометричного кристалу ($\lambda_{ph} = 0.85 \text{ Вт}\cdot\text{м}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$) виявилось трохи нижчим, ніж наведено в літературі ($\lambda_{ph} = 1.07 \text{ Вт}\cdot\text{м}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$ [32]) для пресованих кристалів. Така різниця в значеннях λ_{ph} може бути пояснена різною методикою виготовлення зразків (в [32] використовували іскро-плазмове спікання за температури 593 К протягом 5 хв при одноісному тиску 40 МПа).

Як видно з рис. 3, величина Z також має немонотонний характер залежності від вмісту Se в полікристалах Bi-Se. Можна бачити, що найбільше значення $Z = 8\cdot 10^{-4} \text{ К}^{-1}$ має кристал стехіометричного складу і навіть при незначному відхиленні від стехіометрії в бік надлишку вісмуту (59,998 ат.% Se) величина Z різко падає ($Z = 4.2\cdot 10^{-4} \text{ К}^{-1}$), що є важливим фактом з практичної точки зору. Слід зазначити, що значення Z , отримані в даній роботі за кімнатної температури для кристалів $Bi-Se$, виявилось дещо більшим, ніж ті, що відомі в літературі для пресованого стехіометричного Bi_2Se_3 [29,33]. Такий виграш у величині Z є наслідком більш низької величини λ та більшим значенням S [27] полікристалу, який в нашій роботі був підданий довготривалому відпалу за температури 650 К з подальшим охолодженням до кімнатної температури зі швидкістю вимкненої печі, у порівнянні з літературними даними [29,33] для пресованих кристалів.

Висновки

Встановлено вплив відхилення від стехіометрії на електронну та граткову складові теплопровідності полікристалів Bi_2Se_3 в інтервалі концентрацій (59.9 – 60.0) ат.% Se. Визначено межі області гомогенності Bi_2Se_3 (з боку Se – при 59.998 ат.% Se, з боку Bi – в інтервалі 59.98 – 59.95 ат.% Se) після довготривалого відпалу за температури 650 К з наступним охолодженням до кімнатної температури. Визначені межі області гомогенності Bi_2Se_3 підтверджують результати, які були отримані нами раніше [27] при аналізі концентраційних залежностей електропровідності, коефіцієнта Холла, коефіцієнта Зеебека та мікротвердості.

Виявлено немонотонний характер концентраційних залежностей електронної та фононної теплопровідності за кімнатної температури, який пояснюється зміною фазового складу та дефектної структури при відхиленні від стехіометрії Bi_2Se_3 . Висловлено припущення про те, що в межах області гомогенності разом із домінуючим типом нестехіометричних дефектів (вакансії селену) відбувається утворення антиструктурних дефектів $BiSe$.

Робота виконана за підтримки Міністерства освіти і науки України (проект № M0625).

Література

1. Rowe D.M., CRC Handbook of Thermoelectrics, CRC Press, Boca Raton, London, New York, Washington, 1995.
2. Xia Y., Qian D., Hsien D., Wray L., Pai A., Bansil A., Grauer D., Hor Y.S., Cava R.J., Hasan M.Z. Observation of a large-gap topological-insulator class with a single Dirac cone on the surface, *Nature Physics*, 5, 2009, p. 398 – 402.
3. Чижевская С.Н., Шелимова Л.Е., Зайцева И.А. Критическая оценка и согласование данных по диаграмме состояния Bi-Se, *Неорг. Материалы*, 30, 11, 1994, с. 1289-1387.
4. Порецкая Л.В., Анухин А.И., Коржуев М.А. Диаграмма состояния системы Bi-Se в области соединения Bi_2Se_3 , *Изв. АН СССР. Неорган. Материалы*, 27, 6, 1991, с. 1190-1193.
5. Абрикосов Н.Х., Банкина В.Ф., Порецкая Л.В., Скуднова Е.В., Шелимова Л.Е., Полупроводниковые соединения, их получения и свойства, Москва, Наука, 1967.
6. Dumon A., Lichanot A., Gromb S. Propriétés électroniques du sélénure de bismuth Bi_2Se_3 fritte: domaine d'existence, *J. Chim. Phys. et Phys.-Chim. Biol.*, 70, 10, 1973, p. 1546-1554.
7. Абрикосов Н.Х., Банкина В.Ф., Харитонович К.Ф. Исследование диаграммы состояния Bi-Se, *ЖНХ*, 5, 9, 1960, с. 2011-2016.
8. Шер А.А., Один И.Н., Новоселова А.В. Исследование фаз в системе Bi-Se, *ЖНХ*, 31, 3, 1986, с. 764-767.
9. Okamoto H. The Bi-Se (Bismuth-Selenium) system, *J. Phase Equilibria*, 15, 2, 1994, p. 195-201.
10. Zhang J.-M., Ming W., Huang Z., Liu G.-B., Kou X., Fan Y., Wang K.L., Yao Y. Stability, electronic, and magnetic properties of the magnetically doped topological insulators Bi_2Se_3 , Bi_2Te_3 , and Sb_2Te_3 , *Phys. Rev. B*, 88, 2013, p. 235131-1-9.
11. Hsieh D., Xia Y., Qian D., Wray L., Dil J.H., Meier F., Osterwalder J., Patthey L., Checkelsky J.G., Ong N.P., Fedorov A.V., Lin H., Bansil A., Grauer D., Hor Y.S., Cava R.J., Hasan M.Z. A tunable topological insulator in the spin helical Dirac transport regime, *Nature*, 460, 2009, p. 1101-1105.
12. Hor Y.S., Richardella A., Roushan P., Xia Y., Checkelsky J.G., Yazdani A., Hasan M.Z., Ong N.P., Cava R.J. *p*-type Bi_2Se_3 for topological insulator and low-temperature thermoelectric applications, *Phys. Rev. B*, 79, 2009, p. 195208-1-5.

13. Wang Z., Lin T., Wei P., Liu X., Dumas R., Liu K., Shi J. Tuning carrier type and density in Bi_2Se_3 by Ca-doping, *Appl. Phys. Lett.*, 97, 2010, p. 042112-1-3.
14. Urazhdin S., Bilec D., Mahanti S.D., Tessmer S.H., Kyratsi T., Kanatzidis M.G. Surface effects in layered semiconductors Bi_2Se_3 and Bi_2Te_3 , *Phys. Rev. B*, 69, 2004, p. 085313-1-7.
15. Gobrecht H., Boeters K.E., Pantzer G. Über Kristallstruktur und elektrische Eigenschaften der Wismutselenide Bi_2Se_2 und Bi_2Se_3 , *Z. Phys.*, 177, 1, 1964, p. 68-83.
16. Hyde G.R., Beale H.A., Spain I.L., Woollam J.A. Electronic properties of Bi_2Se_3 crystals, *J. Phys. Chem. Solids*, 35, 1974, p. 1719-1728.
17. Navratil J., Horak J., Plechacek T., Kamba S., Lostak P., Dyck J.S., Chen W., Uher C. Conduction band splitting and transport properties of Bi_2Se_3 , *J. Solid State Chem.*, 177, 2004, p. 1704-1712.
18. Zhang H., Liu C.-X., Qi X.-L., Dai X., Fang Z., Zhang S.-C. Topological insulators in Bi_2Se_3 , Bi_2Te_3 and Sb_2Te_3 with a single Dirac cone on the surface, *Nature Physics*, 5, 2009, p. 438-442.
19. Олешко Е.В., Корольшин В.Н. Квазирелятивистский зонный спектр селенида висмута, *ФТП*, 19, 10, 1985, с. 1839-1841.
20. Kulbachinskii V.A., Miura N., H. Nakagawa, Arimoto H., Ikaida T., Lostak P., Drasar C. Conduction-band structure of $\text{Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Se}_3$ mixed crystals by Shubnikov-de Haas and cyclotron resonance measurements in high magnetic fields, *Phys. Rev. B*, 59, 24, 1999, p. 15733-15739.
21. Kulbachinskii V.A., Miura N., Arimoto H., Ikaida T., Lostak P., Horak H., Drasar C. Cyclotron Resonance in High Magnetic Fields in Bi_2Se_3 , Bi_2Te_3 and Sb_2Te_3 Based Crystals, *J. Phys. Soc. Jpn.*, 68, 1999, p. 3328-3333.
22. Bogatyrev I.F., Vasko A., Tichy L., Horak J. Bi_2Se_3 crystals doped with halogen, *Phys. Stat. Sol. A*, 22, 1974, p. K63.
23. Wu K.K., Ramachandran B., Kuo Y.K., Sankar R., Chou F.C. Influence of induced defects on transport properties of the Bridgman grown Bi_2Se_3 -based single crystals, *Journal of Alloys and Compounds*, 682, 2016, p. 225-231.
24. West D., Sun Y.Y., Wang H., Bang J., Zhang S.B. Native defects in second-generation topological insulators: effect of spin-orbit interaction on Bi_2Se_3 , *Phys. Rev. B*, 86, 2012, p. 121201-1-4.
25. Horak J., Stry Z., Lostak P., Pancir J. Anti-site defects in $n\text{-Bi}_2\text{Se}_3$ crystals, *J. Phys. Chem. Solids*, 51, 12, 1990, p. 1353-1360.
26. Sklenar A., Drasar C., Krejcova A., Lostak P. Optical Properties of $\text{Bi}_2\text{Se}_{3-x}\text{As}_x$ Single Crystals, *Cryst. Res. Technol.*, 35, 2000, p. 1069.
27. Menshikova S.I., Rogacheva E.I. Effect of deviation from stoichiometry on transport and mechanical properties of Bi_2Se_3 polycrystals, *Low Temperature Physics*, 2020 (у друці).
28. Navratil J., Plechacek T., Horak J., Karamazov S., Lostak P., Dyck J.S., W Chen., Uher C. Transport Properties of $\text{Bi}_{2-x}\text{In}_x\text{Se}_3$ Single Crystals, *Journal of Solid State Chemistry*, 160, 2001, p. 474-481.
29. Kulbachinskii V.A., Kytin V.G., Kudryashov A.A., Tarasov P.M. Thermoelectric properties of Bi_2Te_3 , Sb_2Te_3 and Bi_2Se_3 single crystals with magnetic impurities, *J. Solid State Chem.*, 193, 2012, p. 47-52.
30. Wang S., Sun Y., Yang J., Duan B., Wu L., Zhang W., Yang J. High thermoelectric performance in Te-free $(\text{Bi,Sb})_2\text{Se}_3$ by structural transition induced band convergence and chemical bond softening, *Energy & Environmental Science*, 00, 2016, p. 1-3.
31. Kang Y., Zhang Q., Fan C., Hu W., Chen C., Zhang L., Yu F., Tian Y., Xu B. High pressure synthesis and thermoelectric properties of polycrystalline Bi_2Se_3 , *Journal of Alloys and Compounds*, 700, 2017, p. 223-227.

32. Liu R., Tan X., Ren G., Liu Y., Zhou Z., Liu C., Lin Y., Nan C. Enhanced Thermoelectric Performance of Te-Doped $\text{Bi}_2\text{Se}_{3-x}\text{Te}_x$ Bulks by Self-Propagating High-Temperature Synthesis, *Crystals*, 7, 2017, p. 257-1-8.
33. Liu W., Lukas K.C., McEnaney K., Lee S., Zhang Q., Opeil C.P., Chen G., Z. Ren. Studies on the Bi_2Te_3 – Bi_2Se_3 – Bi_2S_3 system for mid-temperature thermoelectric energy conversion, *Energy Environ. Sci.*, 6, 2013, p. 552-560.

Надійшла до редакції 07.07.2020

Меньшикова С.И., канд. физ.-мат. наук
Рогачова Е.И., докт. физ.-мат. наук, професор

Национальный технический университет
"Харьковский политехнический институт"
ул. Кирпичева, 2, г. Харьков, 61002, Украина

ВЛИЯНИЕ ОТКЛОНЕНИЯ ОТ СТЕХИОМЕТРИИ НА ТЕПЛОПРОВОДНОСТЬ ПОЛИКРИСТАЛЛОВ Bi_2Se_3

Получены зависимости электронной и решеточной теплопроводности от состава (59.9 - 60.0 ат.% Se) поликристаллов Bi_2Se_3 после длительного отжига при температуре 650 К. Обнаружен немонотонный характер этих зависимостей, который объясняется изменением в фазовом составе и дефектной структуре при отклонении от стехиометрии. Произведена оценка границ области гомогенности Bi_2Se_3 . Результаты данной работы подтверждают результаты, полученные нами ранее при исследовании влияния отклонения от стехиометрии (59.9 - 60.0 ат.% Se) на электропроводность, коэффициент Холла, коэффициент Зеебека и микротвердость поликристаллов Bi_2Se_3 , изготовленных по аналогичной технологии. Библ. 33, рис. 3.

Ключевые слова: селенид висмута, стехиометрия, концентрация, дефектная структура, теплопроводность

S.I. Menshikova *cand. phys. - math. sciences*
E.I. Rogacheva *doc. phys. - math. sciences*

National Technical University "Kharkiv Polytechnic Institute"
2 Kyrpychova Str., Kharkiv, 61002, Ukraine

EFFECT OF DEVIATION FROM STOICHIOMETRY ON THERMAL CONDUCTIVITY OF Bi_2Se_3 POLYCRYSTALS

The dependences of electronic and lattice thermal conductivity on the composition (59.9 - 60.0) at. % Se of Bi_2Se_3 polycrystals subjected to a long-term annealing at 650 K. A non-monotonic behavior of these concentration dependences, associated with a change in the phase composition and defect structure under the deviation from stoichiometry, was observed. The boundaries of the Bi_2Se_3 homogeneity region

were estimated. The results of the present work confirm those obtained earlier in our study of the effect of deviation from stoichiometry (59.9 - 60.0 at.% Se) on the electrical conductivity, Hall coefficient, Seebeck coefficient and microhardness of Bi_2Se_3 polycrystals after a similar preparation technology. Bibl. 33|? Fig. 3.

Keywords: bismuth selenide, stoichiometry, concentration, defect structure, thermal conductivity

References

1. Rowe D.M. (1995). *CRC Handbook of Thermoelectrics*. Boca Raton, London, New York, Washington: CRC Press.
2. Xia Y., Qian D., Hsien D., Wray L., Pai A., Bansil A., Grauer D., Hor Y.S., Cava R.J., Hasan M.Z. (2009). Observation of a large-gap topological-insulator class with a single Dirac cone on the surface. *Nature Physics*, 5, 398 – 402.
3. Chizhevskaya S.N., Shelimova L.E., Zaitseva I.A. (1994). Critical evaluation and coordination of Bi-Se phase diagram data. *Inorg. Mater*, 30, 1289-1387.
4. Poretskaya L.V., Anukhin A.I., Korzhuev M.A. (1991). Phase diagram of Bi-Se system in region of Bi_2Se_3 compound. *Izv. Academy of Sciences of the USSR. Inorg. Mater*, 27, 1190-1193.
5. Abrikosov N.Kh, Bankina V.F., Poretskaya L.V., Skudnova E.V., Shelimova L.E. (1967). *Semiconductor compounds, their preparation and properties*. Moscow: Nauka [in Russian].
6. Dumon A., Lichanot A., Gromb S. (1973). Propriétés électroniques du sélénure de bismuth Bi_2Se_3 fritte: domaine d'existence, *J. Chim. Phys. et Phys.-Chim. Biol.*, 70 (10), 1546-1554.
7. Abrikosov N.Kh., Bankina V.F., Kharitonovich K.F. (1960). Investigation of the phase diagram of Bi-Se. *Russ. J. Inorg. Chem.* 5, 2011-2016 [in Russian].
8. Sher A.A., Odin I.N., Novoselova A.V. (1986). Study of phases in the Bi-Se system. *Russ. J. Inorg. Chem.* 31, 764-767 [in Russian].
9. Okamoto H. (1994). The Bi-Se (Bismuth-Selenium) system. *J. Phase Equilibria*, 15 (2), 195-201.
10. Zhang J.-M., Ming W., Huang Z., Liu G.-B., Kou X., Fan Y., Wang K.L., Yao Y. (2013). Stability, electronic, and magnetic properties of the magnetically doped topological insulators Bi_2Se_3 , Bi_2Te_3 , and Sb_2Te_3 . *Phys. Rev. B*, 88, 235131-1-9.
11. Hsieh D., Xia Y., Qian D., Wray L., Dil J.H., Meier F., Osterwalder J., Patthey L., Checkelsky J.G., Ong N.P., Fedorov A.V., Lin H., Bansil A., Grauer D., Hor Y.S., Cava R.J., Hasan M.Z. (2009). A tunable topological insulator in the spin helical Dirac transport regime. *Nature*, 460, 1101-1105.
12. Hor Y.S., Richardella A., Roushan P., Xia Y., Checkelsky J.G., Yazdani A., Hasan M.Z., Ong N.P., Cava R.J. (2009). *p*-type Bi_2Se_3 for topological insulator and low-temperature thermoelectric applications. *Phys. Rev. B*, 79, 195208-1-5.
13. Wang Z., Lin T., Wei P., Liu X., Dumas R., Liu K., Shi J. (2010). Tuning carrier type and density in Bi_2Se_3 by Ca-doping. *Appl. Phys. Lett.*, 97, 042112-1-3.
14. Urazhdin S., Bilc D., Mahanti S.D., Tessmer S.H., Kyratsi T., Kanatzidis M.G. (2004). Surface effects in layered semiconductors Bi_2Se_3 and Bi_2Te_3 . *Phys. Rev. B*, 69, 085313-1-7.
15. Gobrecht H., Boeters K.E., Pantzer G. (1964). Über Kristallstruktur und elektrische Eigenschaften der Wismutselenide Bi_2Se_2 und Bi_2Se_3 . *Z. Phys.* 177 (1), 68-83.
16. Hyde G.R., Beale H.A., Spain I.L., Woollam J.A. (1974). Electronic properties of Bi_2Se_3 crystals. *J. Phys. Chem. Solids*, 35, 1719-1728.
17. Navratil J., Horak J., Plechacek T., Kamba S., Lostak P., Dyck J.S., Chen W., Uher C. (2004). Conduction band splitting and transport properties of Bi_2Se_3 . *J. Solid State Chem.*, 177, 1704-1712.

18. Zhang H., Liu C.-X., Qi X.-L., Dai X., Fang Z., Zhang S.-C. (2009). Topological insulators in Bi_2Se_3 , Bi_2Te_3 and Sb_2Te_3 with a single Dirac cone on the surface. *Nature Physics*, 5, 438-442.
19. Oleshko E.V., Korolyshin V.N. (1985). Quasi-relativistic band spectrum of bismuth selenide. *Sov. Phys. Semicond.*, 19 (10), 1839-1841 [in Russian].
20. Kulbachinskii V.A., Miura N., Nakagawa, Arimoto H., Ikaida T., Lostak P., Drasar C. (1999). Conduction-band structure of $\text{Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Se}_3$ mixed crystals by Shubnikov–de Haas and cyclotron resonance measurements in high magnetic fields. *Phys. Rev. B*, 59 (24), 15733-15739.
21. Kulbachinskii V.A., Miura N., Arimoto H., Ikaida T., Lostak P., Horak H., Drasar C. (1999). Cyclotron resonance in high magnetic fields in Bi_2Se_3 , Bi_2Te_3 and Sb_2Te_3 based crystals. *J. Phys. Soc. Jpn.*, 68, 3328-3333.
22. Bogatyrev I.F., Vasko A., Tichy L., Horak J. (1974). Bi_2Se_3 crystals doped with halogen. *Phys. Stat. Sol. A*, 22, K63.
23. Wu K.K., Ramachandran B., Kuo Y.K., Sankar R., Chou F.C. (2016). Influence of induced defects on transport properties of the Bridgman grown Bi_2Se_3 -based single crystals. *Journal of Alloys and Compounds*, 682, 225-231.
24. West D., Sun Y.Y., Wang H., Bang J., Zhang S.B. (2012). Native defects in second-generation topological insulators: effect of spin-orbit interaction on Bi_2Se_3 . *Phys. Rev. B*, 86, 121201-1-4.
25. Horak J., Sary Z., Lostak P., Pancir J. (1990). Anti-site defects in n - Bi_2Se_3 crystals. *J. Phys. Chem. Solids*, 51, 12, 1353-1360.
26. Sklenar A., Drasar C., Krejcová A., Lostak P. (2000). Optical properties of $\text{Bi}_2\text{Se}_{3-x}\text{As}_x$ single crystals. *Cryst. Res. Technol.*, 35, 1069.
27. Menshikova S.I., Rogacheva E.I. (2020). Effect of deviation from stoichiometry on transport and mechanical properties of Bi_2Se_3 polycrystals. *Low Temperature Physics* (accepted).
28. Navratil J., Plechacek T., Horak J., Karamazov S., Lostak P., Dyck J.S., W Chen., Uher C. (2001). Transport properties of $\text{Bi}_{2-x}\text{In}_x\text{Se}_3$ single crystals. *Journal of Solid State Chemistry*, 160, 474-481.
29. Kulbachinskii V.A., Kytin V.G., Kudryashov A.A., Tarasov P.M. (2012). Thermoelectric properties of Bi_2Te_3 , Sb_2Te_3 and Bi_2Se_3 single crystals with magnetic impurities. *J. Solid State Chem.*, 193, 47–52.
30. Wang S., Sun Y., Yang J., Duan B., Wu L., Zhang W., Yang J. (2016). High thermoelectric performance in Te-free $(\text{Bi,Sb})_2\text{Se}_3$ by structural transition induced band convergence and chemical bond softening. *Energy & Environmental Science*, 00, 1-3.
31. Kang Y., Zhang Q., Fan C., Hu W., Chen C., Zhang L., Yu F., Tian Y., Xu B. (2017). High pressure synthesis and thermoelectric properties of polycrystalline Bi_2Se_3 . *Journal of Alloys and Compounds*, 700, 223-227.
32. Liu R., Tan X., Ren G., Liu Y., Zhou Z., Liu C., Lin Y., Nan C. (2017). Enhanced thermoelectric performance of Te-doped $\text{Bi}_2\text{Se}_{3-x}\text{Te}_x$ bulks by self-propagating high-temperature synthesis. *Crystals*, 7, 257-1-8.
33. Liu W., Lukas K.C., McEnaney K., Lee S., Zhang Q., Opeil C.P., Chen G., Z. Ren (2013). Studies on the Bi_2Te_3 – Bi_2Se_3 – Bi_2S_3 system for mid-temperature thermoelectric energy conversion. *Energy Environ. Sci.*, 6, 552-560.

Submitted 07.07.2020