

ОСОБЕННОСТИ ТЕРМИЧЕСКОГО РАСШИРЕНИЯ
ЛЕГИРОВАННОГО ТелЛУРИДА ВИСМУТА

Кахраманов С.Ш.¹, Мехтиев Т.Р.², Гусейнов Г.Г.², Амиров А.С.²

¹ НПО «Селен» НАН АР, Баку Азербайджан

² Институт физики НАН АР, Баку Азербайджан

E-mail: samir.gahramanov@gmail.com

Многие свойства халькогенидов висмута, важные с точки зрения прикладного использования, определяются дефектами структуры и связанными с ними состояниями. Некоторые дефекты могут принимать участие в трансформации структуры материала при термически активированных процессах, влияя на характер распределения зарядов и изменения межатомных расстояний. Практический интерес представляет вид дефектов, при которых достигается большая плотность переноса заряда при максимальном рассеянии фононов, что дает возможность увеличения термоэлектрической добротности материала за счет уменьшения теплопроводности. Особенности структурного выстраивания сильно влияют и на механические параметры кристаллов, что важно для получения упрочненных материалов.

Соединение Bi_2Te_3 обладает слоистой ромбоэдрической решеткой типа тетрадимита. В структуре пятислойного пакета-квинтета $\dots Te^{(1)}-Bi-Te^{(2)}-Bi-Te^{(1)}\dots$ связь внутри квинтета ковалентно-ионная, связь между квинтетами – ван-дер-ваальсовая. Согласно Дрэббл и Гудмен [1], связывающими орбитами между атомами $Bi-Te^{(2)}$ являются sp^3d^2 -гибриды, в образовании химических связей между атомами принимают участие и s - и p -электроны атомов Bi и $Te^{(2)}$. Музер и Пирсон [2] предположили резонанс связей между атомами $Te^{(2)}$ и висмута при наличии p^3d^2 -гибридизации. Была обнаружена возможность возникновения ковалентной связи между пакетами [3]. В конце 50-х годов модель Дрэббла-Гудмена была признана целесообразней модели Музера-Пирсона, а в 1975 году Л. Поллинг [4] отметил целесообразность резонансной модели связи. В современных работах [5] предложена модель слабой sp -гибридизации, показано, что наличие дальнедействующей резонансной связи приводит к процессам трехфононного рассеяния, которое снижает теплопроводность материала.

Для кристаллов Bi_2Te_3 наблюдались участки с отрицательным значением термического коэффициента линейного расширения (ТКЛР) в районе 100-200К [6], что объяснялось влиянием изменений в межслоевом взаимодействии на межатомные расстояния внутри слоев. Энергии связи молекул порядка сотен кДж/Моль, молекулярных ассоциатов с водородными связями – 12-30 кДж/Моль, а в ван-дер-ваальсовых кластерах 0,4-4 кДж/Моль. Так как энергия теплового движения при комнатной температуре $\sim 2,5$ кДж/Моль коррелирует с энергией ван-дер-ваальсовой связи, то остальные связи вблизи комнатной температуры могут быть стабильными. Хотя сложно выделить влияние какого-либо вида связи на термическое расширение, но предположительно - это ван-дер-ваальсовые и другие слабые связи. К их числу можно отнести также резонансные и метастабильные связи.

При температурах, сравнимых с энергией межслоевого взаимодействия, происходит ослабление данного взаимодействия и перераспределение электронной плотности внутри квинтетов. Смещение заряда к центру квинтета может приводить к усилению степени перекрытия орбит и увеличению ионной составляющей связи $Bi-Te^{(2)}$, поскольку это энергетически выгодно. В итоге упругие свойства меняются из-за уменьшения межатомных расстояний в квинтете $Te^{(1)}-Bi-Te^{(2)}-Bi-Te^{(1)}$. Резонанс связей между несколькими различными положениями, предположительно может объяснить аномалию в тепловом расширении кристаллов типа Bi_2Te_3 при которой происходит сокращение межатомного расстояния. Преобразование структуры при термически активированных процессах может приводить к разрушению одних и формированию других связей, а наличие метастабильных и дефектных центров усиливать данный эффект. Например, исследования эффекта переключения в халькогенидных стеклах выявили конкуренцию резонансной связи кристаллической фазы с беспорядком аморфной [7]. Уменьшение межатомных расстояний в халькогенидах висмута и сурьмы [8,9] при отрицательных значениях ТКЛР может быть связано с флуктуацией величины межслоевого взаимодействия, меняющего экстремум в поворотном резонансе связей атомов внутри квинтета. В данном случае можно говорить о резонансе ковалентной и ионной структур. Дефектные центры при активизации создают возмущения и дополнительный потенциал, искажающий связи, усиление беспорядка ведет к неупорядоченному выстраиванию связей и смещению атомных позиций. Эти центры воздействуют на параметры резонанса в гибридной связи, где определяющую роль играют ионы халькогена внутреннего слоя и висмута, соответственно, взаимодействие может сопровождаться

образованием или усилением химических связей. Легирование кристалла влияет на динамику вышеуказанных процессов через взаимодействие примесных центров с решеткой, модифицируя потенциал и уровни примесного атома, зависящие от вида дефекта и примеси, а также формируя неупорядоченную сетку дефектных центров в кристаллической решетке и в межслоевом пространстве. Основными ее элементами в Bi_2Te_3 являются внутрислоевые дефекты и межслоевые островки. Разнотипный характер переноса заряда в кристалле, который состоит из фаз с разной проводимостью, с упорядочением в виде блоков пятислойных наборов и неоднородными слоями массивов островков между ними, чувствительно влияет на общий транспорт заряда.

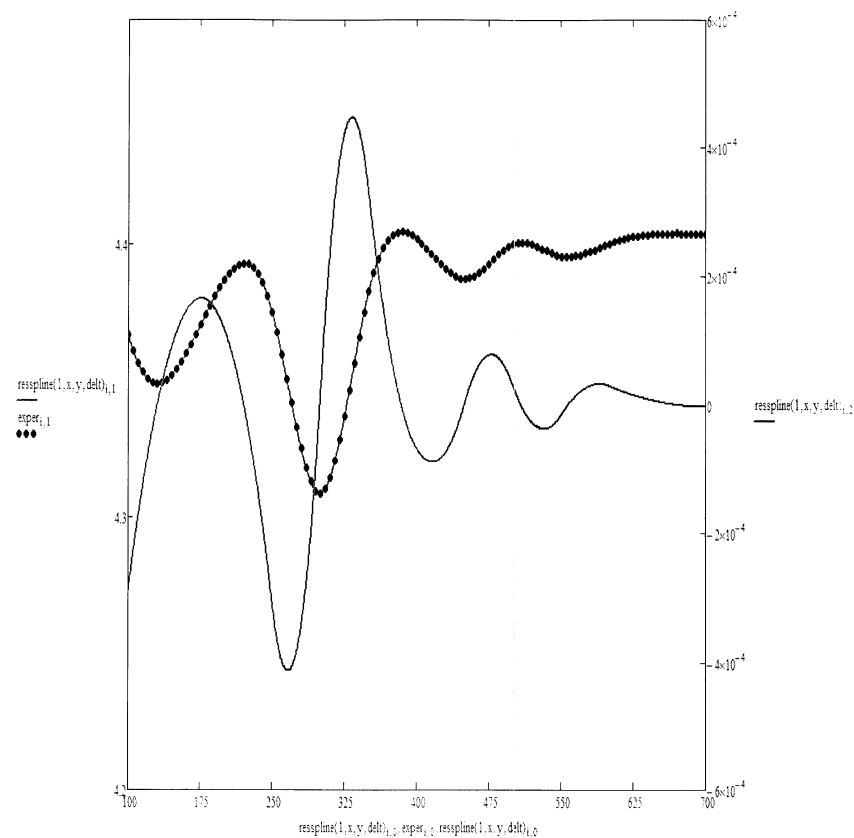


Рис.1а. Температурная зависимость параметров кристаллической решетки $Bi_2Te_3<In,Cu>$ в направлении c .

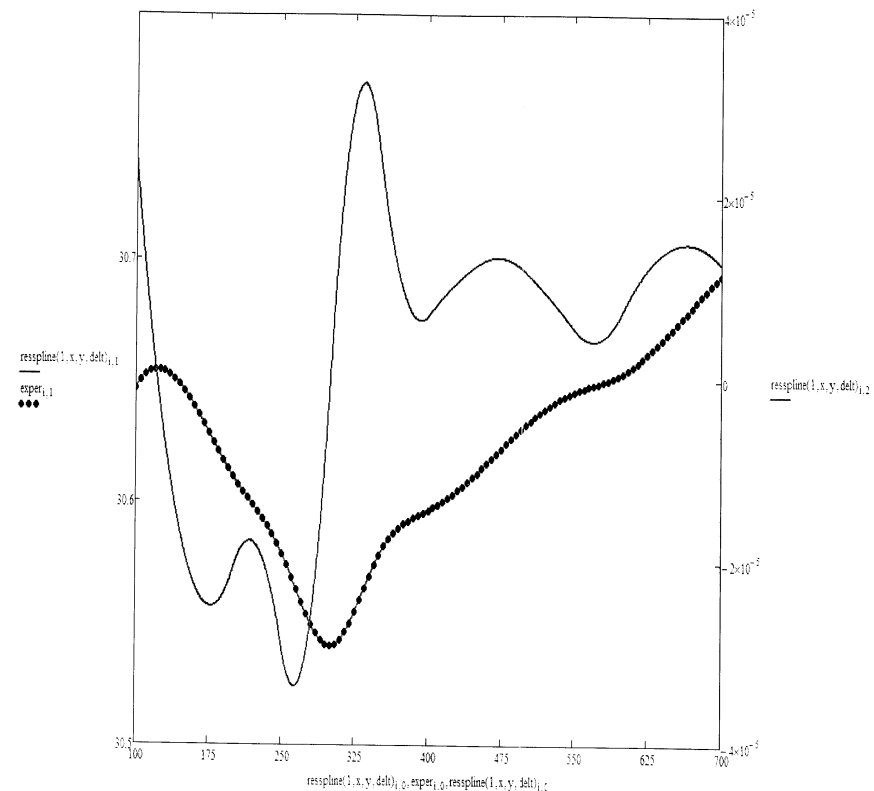


Рис.1б. Температурная зависимость параметров кристаллической решетки $Bi_2Te_3<In,Cu>$ в направлении a .

Кристаллы Bi_2Te_3 легированные примесями $Cu-0,05$ вес.% и $In-0,1$ вес.%, получали вертикальной направленной кристаллизацией. В интервале температур от 270 до 280К на температурной зависимости наблюдается отрицательное значение ТКЛР.

Изменения параметров решетки, при сохранении симметрии, растяжение в направлении "C" в зависимости от температуры, по всей видимости связаны с перераспределением электронной плотности в связях

$Bi-Te^{(2)}$ и $Te^{(1)}-Bi$. Последнее приводит к поляризации заряда и переключению связей в квинтетном слое, то есть подслою теллура, связанный ионной связью со слоями висмута, играя "разрыхляющую" роль, вносит основной вклад в выстраивание или переключение валентных связей в подрешетках $Bi-Te^{(2)}$. Данный процесс может сопровождаться образованием резонансной связи также и в окружении дефектных центров. Поворотный резонанс в связях, проходя свои экстремумы, приводит к их периодическому ослаблению и усилению. Эти неупорядоченно расположенные участки с изменяемым состоянием влияют на свойства материала.

Резонанс гибридных связей внутри слоев чувствителен к флуктуациям величины межслоевого взаимодействия. Энергия межслоевого взаимодействия в свою очередь меняется при изменении величины межслоевого барьера, определяемого межслоевыми включениями, уширяющими ван-дер-ваальсовое пространство, и являющимися источниками ковалентных мостиков. Таким образом, изменение межслоевого взаимодействия при соответствующей температуре окружающей среды влияет на связи $Bi-Te^{(2)}$ и общий вид электронной структуры материала. Резонанс гибридных связей претерпевает переходы по экстремумам, меняя валентные углы и межатомные расстояния – происходит конформационный переход. Наиболее ярко выраженный переход наблюдается при отрицательном значении ТКЛР при 270К, что приводит к вышеуказанным процессам посредством сдвига электронной плотности внутрь квинтета. Периодическое изменение структуры межатомных расстояний через следующий температурный цикл соответствующей энергии выглядит уже не так выражено из-за смазывания этого эффекта при усилении колебательных процессов решетки при более высоких температурах.

Предполагаемая гибридизация связей межслоевых включений со слоями, также является фактором изменения энергии межслоевого взаимодействия. Дефекты замещения In_{Bi} , In_{Te} влияют на параметры связей с внутренним слоем халькогена.

Температура конформационного перехода сильно зависит от величины межслоевого взаимодействия: ковалентные мостики, образуемые межслоевыми включениями, усиливают взаимодействие между противоположными слоями квинтетных пакетов. Этим объясняется различное значение температуры, при которой наблюдаются отрицательные ТКЛР для чистого и легированного материала. Энергия теплового движения, соответствующая температуре окружающей среды, при приближении к величине энергии межслоевого взаимодействия

приводит к девиации связи и к флуктуациям распределения электронной плотности. Чем сильнее межслоевое взаимодействие, тем выше величина температуры, т.е. тем больше энергии требуется для ее «размягчения».

Изменение температуры приводит к изменению диэлектрической проницаемости в кристалле, межслоевые связи более чувствительны к изменению параметров внешней среды, поэтому можно сделать вывод, что ускорителем вышеуказанных процессов являются именно флуктуации в межслоевых связях, которые влияют на изменение гибридизации орбиталей атомов внутри квинтета и ведут к изменению ковалентного радиуса. Проще говоря, перераспределение электронной плотности с краев во внутрь квинтетного слоя приводит к заполнению свободных орбит резонансной связи электронами и переводит их в ковалентный вид с долей ионности. Постепенное перетекание электронной плотности к связи с центральным слоем халькогена переводит связь с резонансной на ковалентную, а затем на ионно-ковалентную, сближая межатомные расстояния по мере изменения характера связи.

ЛИТЕРАТУРА

1. Drabble J., Goodman C. J. Phys. and Chem. Solids, 1958, 5, p. 142.
2. Mooser E., Pearson W. J. Electronics, 1956, 1, p. 629.
3. Kagarakis C.A. Journal of Materials Science, 1978, V.13, No.7, pp. 1594-1596.
4. Pauling L. American Mineralogist, 1975, 60, pp. 994-997.
5. Lee S., Esfarjani K., Luo T., Zhou J., Tian Z., Chen G. Nature Communications, 5, Article number: 3525, (2014).
6. Павлова Л.М., Штерн Ю.И., Миронов Р.Е. Теплофизика высоких температур, 2011, т.49, №3, с.379-389.
7. Shportko K., Kremers S., Woda M., Lencer D., Robertson J., Wuttig M. Nature Materials, 7, 653-658 (2008).
8. Chen X., Zhou H.D., Kiswandhi A., Miotkowski I., Chen Y.P., Sharma P.A., Lima Sharma A.L., Hekmaty M.A., Smirnov D., Jiang Z. Applied Physics Letters, 99, 261912 (2011).
9. Dutta P., Bhoi D., Midya A., Khan N., Mandal P., Shanmukharao Samatham S., Ganesan V. Applied Physics Letters. 100, 251912 (2012).