

<sup>1</sup>Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут»,  
вул. Фрунзе, 21, Харків, 61002, Україна

<sup>2</sup>Массачусетський технологічний інститут, просп. Массачусетс  
Кембрідж, МА 02139, США

## ОСОБЛИВОСТІ КОНЦЕНТРАЦІЙНИХ ЗАЛЕЖНОСТЕЙ ТЕПЛОПРОВІДНОСТІ В НАПІВПРОВІДНИКОВИХ ТВЕРДИХ РОЗЧИНАХ $(PbTe)_{1-x}(Bi_2Te_3)_x$

Для напівпровідникових твердих розчинів  $(PbTe)_{1-x}(Bi_2Te_3)_x$  отримані температурні ( $T = 250 - 670$  K) і концентраційні ( $x = 0 - 0.07$ ) залежності загальної  $\lambda$  і ґраткової  $\lambda_r$  теплопровідностей. Встановлено, що в досліджуваному інтервалі сполук залежності  $\lambda(x)$ ,  $\lambda_r(x)$  і  $\beta(x)$  (де  $\beta$  – степеневий коефіцієнт в залежності  $\lambda_r \sim T^\beta$ ) мають немонотонний характер. При загальній тенденції до зменшення зі збільшенням  $x$  усі три характеристики –  $\lambda$ ,  $\lambda_r$  і  $\beta$  – виявляють максимуми при  $x = 0.005$ ,  $0.015$  і  $x = 0.03$ . Осцилюючий характер цих залежностей зв'язується зі змінами в процесах теплопереносу й механізмах розсіювання фонових при переході від розведених до концентрованих і асоційованих твердих розчинів, з переходами, пов'язаними із процесами просторового впорядкування. На основі експериментальних даних і на основі теоретичних розрахунків з використанням теорії Клеменса зроблена оцінка ефективного перетину розсіювання фонових  $\sigma_s$  домішковими атомами. Середнє значення  $\sigma_s$  у межах області гомогенності  $PbTe$  ( $x = 0 - 0.05$ ), визначене експериментально, збігається з теоретично розрахованим значенням. Однак в області розведених твердих розчинів ( $x < 0.005$ ), значення  $\sigma_s$  значно перевищує середнє значення  $\sigma_s$ . Показано, що тривале старіння зменшує  $\lambda$  на  $\sim 15\%$ .

**Ключові слова:** тверді розчини  $(PbTe)_{1-x}(Bi_2Te_3)_x$ , теплопровідність, ізотерми, концентраційні аномалії, перколяція, самоорганізація, критичні явища

For the semiconductor  $(PbTe)_{1-x}(Bi_2Te_3)_x$  solid solutions, the temperature ( $T = 250 - 670$  K) and concentration ( $x = 0 - 0.07$ ) dependences of the total  $\lambda$  and lattice  $\lambda_r$  thermal conductivities were obtained. It was established that the dependences  $\lambda(x)$ ,  $\lambda_r(x)$  and  $\beta(x)$  (where  $\beta$  is the exponent in the  $\lambda_r \sim T^\beta$  dependence) have a non-monotonic dependence on  $x$  in this range of  $x$ . While showing a general tendency to decrease with increasing  $x$ , the three variables  $\lambda$ ,  $\lambda_r$ , and  $\beta$  exhibit maxima at  $x = 0.005$ ,  $0.015$  and  $x = 0.03$ . The oscillatory character of these dependences is attributable to the changes in thermal transfer processes and the mechanisms of phonon scattering under transitions from the dilute to the concentrated and associated solid solutions, with the transitions due to spatial ordering processes. The effective cross-section  $\sigma_s$  for phonon scattering by impurity atoms was estimated on the basis of the experimental data and theoretical calculations in accordance with the Klemens theory. The mean  $\sigma_s$  value in the homogeneity region of  $PbTe$  ( $x = 0 - 0.05$ ) found experimentally coincides with the theoretically calculated  $\sigma_s$  value. However, in the region of the dilute solid solutions ( $x < 0.005$ ), the  $\sigma_s$  value considerably exceeds the mean  $\sigma_s$  value. Also long-term aging reduces  $\lambda$  by  $\sim 15\%$ .

**Key words:**  $(PbTe)_{1-x}(Bi_2Te_3)_x$  solid solutions, thermal conductivity, isotherms, concentration anomalies, percolation, self-organization, critical phenomena

## Вступ

Традиційний метод збільшення безрозмірної величини термоелектричної (ТЕ) добротності  $ZT$  ( $ZT = S^2\sigma T/\lambda$ , де  $S$  – коефіцієнт Зеєбека,  $\sigma$  – електропровідність,  $\lambda$  – теплопровідність і  $T$  – абсолютна температура) напівпровідникових сполук – створення твердих розчинів для зменшення ґраткової теплопровідності й наступне їхнє легування для одержання оптимальної концентрації носіїв заряду [1, 2]. Звичайно передбачається, що в області твердих розчинів фізичні властивості матеріалів змінюються монотонно й що при легуванні ґраткові властивості, у тому числі й ґраткова теплопровідність  $\lambda_r$  практично не змінюються. Однак у ряді твердих розчинів на основі напівпровідникових сполук IV-VI в області малих концентрацій домішки (менше  $\sim 1$  ат.%) , нами були виявлені концентраційні аномалії механічних, гальваноманітних і термоелектричних властивостей (див., наприклад, [3-7]), наявність яких зв'язувалася із критичними явищами, що супроводжують перехід до домішкового континууму [7, 8]. Крім того, у деяких концентрованих твердих розчинах [9] нами спостерігався осцилюючий характер залежностей сполука - властивість, який ми зв'язували із процесами впорядкування, що мають місце, коли взаємодія між домішковими атомами починає вносити помітний вклад у вільну енергію кристала. Виявлення таких концентраційних аномалій повинно враховуватися при розробці ТЕ матеріалів і їх наявність стимулює подальші детальні дослідження в цьому напрямку.

Сполуки IV-VI і тверді розчини на їхній основі належать до кращих середньотемпературних ТЕ матеріалів, які в цей час широко використовуються для одержання енергії [1, 2]. Тверді розчини на основі  $PbTe$  у системі  $Pb - Bi - Te$  привертають особливу увагу протягом довгого часу у зв'язку з тим, що, по-перше,  $Bi$  належить до основних донорних домішок в  $PbTe$  для керування концентрацією електронів і одержання максимальних значень  $ZT$ , і, по-друге, є інформація про значне зменшення  $\lambda$  при введенні  $Bi$  в  $PbTe$  [1, 2, 10].

$Bi$  може вводитися в  $PbTe$  різними способами: можна, наприклад, вводити елементарний  $Bi$  [11, 12], сполуки  $BiTe$  [13, 14],  $Bi_2Te_3$  [14-22] і т.д. У всіх випадках при введенні  $Bi$  у стехіометричний  $p-PbTe$  має місце інверсія знаку провідності при концентрації  $Bi$  меншій 0.1 ат.%. У більшості робіт вивчалися тверді розчини на основі  $PbTe$  уздовж квазібінарного розрізу  $(PbTe)_{1-x}(Bi_2Te_3)_x$  у потрійній системі  $Pb - Bi - Te$  [14-22] (короткі огляди цих робіт дані в [21, 22]).

Недавно ми представили результати [21, 22] наших детальних досліджень при кімнатній температурі залежностей від складу ширини рентгенівських ліній, мікротвердості  $H$ ,  $\sigma$ ,  $S$ , коефіцієнта Холла  $RH$  і рухливості носіїв заряду  $\mu$  у твердих розчинах  $(PbTe)_{1-x}(Bi_2Te_3)_x$  в концентраційному інтервалі  $x = 0 - 0.06$ , що відповідає інтервалу створення твердих розчинів на основі  $PbTe$ . Згідно [21, 22], концентраційні залежності властивостей виявляють немонотонний характер, що незвичайно для твердих розчинів і вказує на якісні зміни у дефектній підсистемі, що мають місце при збільшенні концентрації  $Bi_2Te_3$ . Спостережувані особливості зв'язувалися з переходом від розведених до концентрованих, а потім до асоційованих твердих розчинів, а також з проходженням процесів упорядкування [21, 22].

Вплив малих концентрацій  $Bi_2Te_3$  на теплопровідність  $PbTe$  досліджувався в [16-18]. Автори [16, 17], що досліджували концентраційний інтервал  $x = 0.002 - 0.0085$  у системі  $(PbTe)_{1-x}(Bi_2Te_3)_x$ , показали, що при кімнатній температурі, зі зростанням  $x$  монотонно збільшується електронна складова  $\lambda_e$  загальної теплопровідності,  $\lambda_r$  зменшується, а  $\lambda$  практично не змінюється. Майже аналогічні результати відносно як поведінки концентраційних залежностей  $\lambda$ ,  $\lambda_e$  і  $\lambda_r$ , так і значень теплопровідності були отримані в [18], де був досліджений ще більш вузький концентраційний інтервал в околі  $PbTe$  ( $x = 0 - 0.13$ ). Подібно [17], ніяких

концентраційних аномалій автори не спостерігали й усі сплави, включаючи вихідну сполуку  $PbTe$ , виявляли  $n$ -тип провідності.

Мета даної роботи – вивчення теплопровідності твердих розчинів  $(PbTe)_{1-x}(Bi_2Te_3)_x$  у концентраційному інтервалі  $x = 0 - 0.07$  з метою встановлення питання, буде або не буде спостерігатися немонотонний характер ізотерм  $\lambda$  подібно тому, як це спостерігалось для інших властивостей.

Одним з важливих факторів, що визначають ефективність роботи ТЕ пристроїв є строк їх служби. Тому становить інтерес вивчення впливу старіння матеріалу на його теплопровідність, що також досліджувалося в даній роботі.

## Методика експерименту

Для вимірювання теплопровідності з полікристалічних сплавів  $(PbTe)_{1-x}(Bi_2Te_3)_x$ , синтезованих за методикою, описаною в [21, 22], були приготовлені шляхом гарячого пресування при температурі  $T_p = 650$  К й тиску  $P = 0.4$  ГПа зразки циліндричної форми висотою 5 мм і діаметром 15 мм. Після пресування всі зразки були відпалені при 720 К протягом 200 годин. Хімічний склад і гомогенність зразків контролювалися методами електронно-зондового мікроаналізу й енергодиспенсійної рентгенівської спектроскопії з використанням скануючого електронного мікроскопа. Було показано, що хімічні склади зразків відповідали заданим з точністю не менш 5 % і ступінь однорідності зразків був задовільним. Крім того, ми досліджували пресовані зразки, приготовлені раніше аналогічним способом і піддані старінню при кімнатній температурі протягом 25 років.

Теплопровідність вимірювалася методом динамічного калориметра [23] у режимі монотонного нагрівання в температурному інтервалі 170 – 670 К. Для кожного зразка проводилося, принаймні, три виміри  $\lambda$ . Зсув кривих  $\lambda(T)$  для різних вимірів на тому самому зразку (у результаті можливої неідентичності установки зразка у вимірювальній гнізді) не перевищувало  $\sim 3$  %. Точність вимірювання  $\lambda$  становила  $\pm 5$  %. Електропровідність  $\sigma$  вимірювалася методом Ван-Дер Пау з точністю не нижче  $\sim 5\%$ . Граткова складова  $\lambda_r$  виділялася із загальної теплопровідності  $\lambda$  шляхом вирахування електронної складової  $\lambda_e$ , визначене з використанням закону Відемана-Франца  $\lambda_e = L\sigma T$ , де  $L$  – число Лоренца ( $L = (\pi^{2/3} / (k/e)^2) \approx 2.47 \cdot 10^{-8}$  Вт·Ом·К<sup>-2</sup>).

## Результати і їх обговорення

На рис. 1 (а) представлені температурні залежності загальної теплопровідності свіжоприготовлених зразків  $(PbTe)_{1-x}(Bi_2Te_3)_x$  різного складу. Усі криві мають аналогічний характер: зі зростанням температури до  $\sim 450 - 500$  К  $\lambda$  зменшується, але при подальшій збільшенні температури  $\lambda$  починає зростати.

Відомо, що теплота в напівпровідниках може передаватися коливаннями кристалічної ґратки, електронним газом, електромагнітним випромінюванням, а також біполярною дифузією носіїв заряду; тому рівняння для розрахунків загальної теплопровідності  $\lambda$  повинно включати ґраткову  $\lambda_r$ , електронну  $\lambda_e$ , фотонну  $\lambda_{ph}$  і біполярну  $\lambda_b$  компоненти [24-26]:

$$\lambda = \lambda_p + \lambda_e + \lambda_{ph} + \lambda_b. \quad (1)$$

Враховуючи, що для  $PbTe$  коефіцієнт оптичного поглинання  $\alpha$  досить високий ( $\alpha \sim 200 \text{ см}^{-1}$  [26]), тепловим потоком за рахунок електромагнітного випромінювання можна знехтувати.

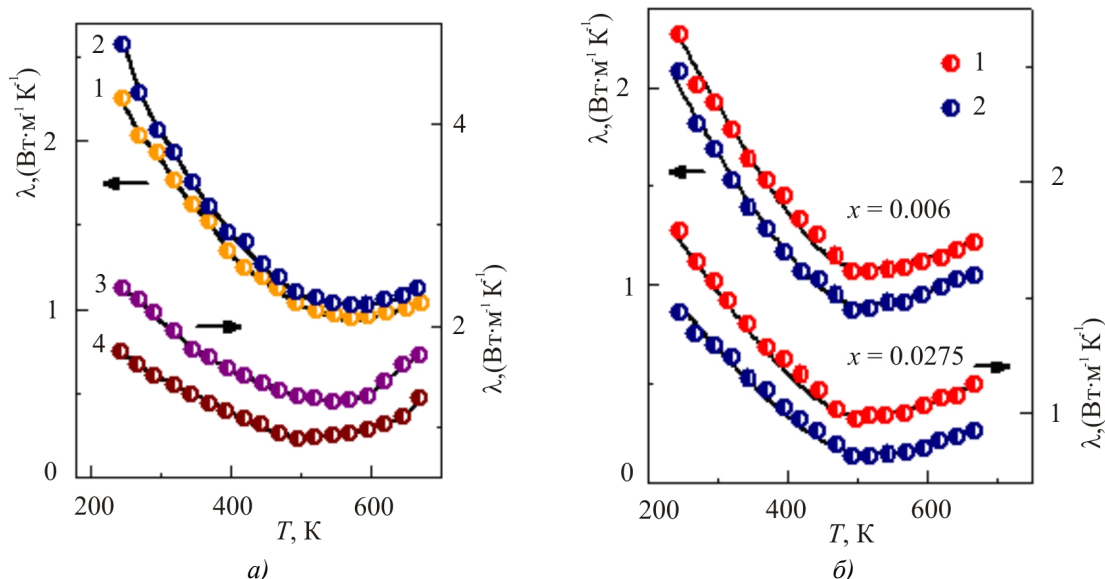


Рис. 1. Температурні залежності загальної теплопровідності  $\lambda$  твердих розчинів  $(PbTe)_{1-x}(Bi_2Te_3)_x$ .  
 а – свіжоприготовлені зразки, 1 –  $PbTe$  ( $x = 0$ ); 2 –  $x = 0.0035$ ; 3 –  $x = 0.01$ ; 4 –  $x = 0.025$ ;  
 б – свіжоприготовлені зразки (1) і зразки після старіння (2).

Дійсно, оцінка  $\lambda_{ph}$  з використанням формули:  $\lambda_{ph} = 16 n^2 \sigma_0 T^3 / 3 \alpha$ , де  $n$  – показник заломлення,  $\sigma_0$  – постійна Стефана-Больцмана,  $\alpha$  – коефіцієнт поглинання й  $T$  – абсолютна температура, показує, що у всьому температурному інтервалі внесок  $\lambda_{ph}$  від фотонів в  $\lambda$  не перевищує  $\sim 0.5 \%$ . Зростання  $\lambda$ , спостережуваний при температурах вище  $\sim 450 \text{ K}$  може бути пояснений, подібно  $PbTe$ , появою біполярної дифузії носіїв заряду, викликаною появою власної провідності [26]. Нижче  $\sim 450 \text{ K}$  біполярна складова практично не вносить внеску й можна вважати, що величина  $\lambda$  визначається головним чином  $\lambda_r$  і  $\lambda_e$ .

На рис. 1 (б) для порівняння представлені залежності  $\lambda(T)$  для свіжоприготовлених зразків і зразків, що старіли протягом 25 років при кімнатній температурі ( $x = 0.006$  і  $x = 0.0275$ ). Можна бачити, що обидві криві мають аналогічний характер (ідуть практично паралельно), але після старіння значення  $\lambda$  зменшуються в середньому на  $\sim 15 \%$ .

На основі залежностей  $\lambda(T)$  для свіжоприготовлених зразків були побудовані ізотерми  $\lambda$  у температурному інтервалі  $250 - 470 \text{ K}$  (рис. 2). Видно, що при загальній тенденції до зменшення  $\lambda$  зі збільшенням  $x$ , ці залежності мають складний осцилюючий характер. При  $x > 0.05$   $\lambda$  не залежить від концентрації  $x$ , що пояснюється досягненням границі області розчинності  $Bi_2Te_3$  в  $PbTe$  і переходом у двофазну область [21, 22].

На рис. 3 (а) наведені залежності ґраткової теплопровідності  $\lambda_r$  при кімнатній температурі від складу. Подібно до загальної теплопровідності,  $\lambda_r$  виявляє загальну тенденцію до зменшення зі зростанням концентрації  $Bi_2Te_3$  (на рис. 3 (а) монотонний компонент у залежності  $\lambda_r(x)$  показано пунктирною лінією), але в той же час на кривій  $\lambda_r(x)$  спостерігаються три виразні максимуми поблизу складів  $x = 0.005, 0.015$  і  $0.03$ . Таким чином, отримані в даній роботі експериментальні результати свідчать про те, що залежність  $\lambda_r(x)$  виявляє складний характер, який може розглядатися як накладання монотонної й осцилюючої складових. Наявність трьох максимумів на цій залежності показує, що при певних сполуках твердого розчину фононне розсіювання зменшується й швидкість поширення елементарних збуджень збільшується.

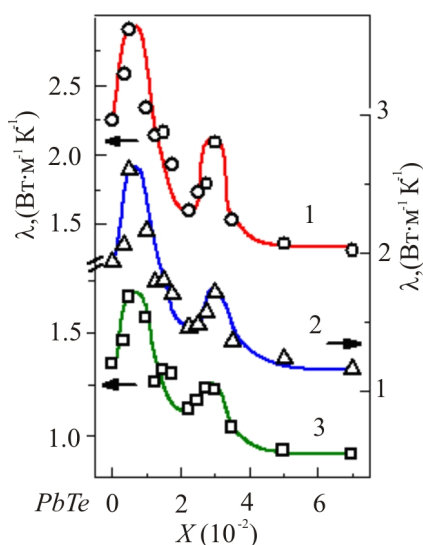


Рис. 2. Ізотерми загальної теплопровідності  $\lambda_T$  твердих розчинів  $(PbTe)_{1-x}(Bi_2Te_3)_x$  при різних температурах 1 – 250 К; 2 – 300 К; 3 – 450 К.

Відомо [24-26], що при температурах вище температури Дебая  $\Theta$  (для  $PbTe$   $\Theta = 130$  К [27]) довжина вільного пробігу фононів обмежується головним чином трьох-фононними взаємодіями й взаємодією фононів з дефектами кристалічної ґратки. У цьому випадку, відповідно до теорії теплопровідності Дебая-Пайерлса, при температурах поблизу й вище  $\Theta$  ґраткова теплопровідність зменшується обернено пропорційно температурі:  $\lambda_T \sim 1/T$ .

Становить інтерес з'ясувати, чи буде така залежність спостерігатися для твердих розчинів  $(PbTe)_{1-x}(Bi_2Te_3)_x$ . Припускаючи степеневий характер температурної залежності  $\lambda_T$  ( $\lambda_T \sim T^\beta$ ), ми оцінили степеневий коефіцієнт  $\beta$  для сплавів різного складу в температурному інтервалі 250 – 450 К, де внесок біполярної дифузії незначний і ним можна знехтувати. На рис. 3 (б) показана отримана залежність  $\beta$ . Можна

бачити, що  $\beta = 1 \pm 0.02$  тільки для  $PbTe$  (що перебуває в гарній відповідності з теорією Дебая-Пайерлса й експериментальними результатами, отриманими іншими авторами для  $PbTe$  [26, 27]). Однак введення  $Bi_2Te_3$  в  $PbTe$  приводить до складної осцилюючої залежності  $\beta(x)$  з максимумами поблизу  $x = 0.005, 0.015$  і  $0.03$ . Найбільш виражені максимуми відповідають  $x = 0.005$  і  $x = 0.03$ . Зміна степеневого коефіцієнта  $\beta$  у твердих розчинах  $(PbTe)_{1-x}(Bi_2Te_3)_x$  при зміні  $x$  і екстремальний характер залежності  $\beta(x)$  вказують на зміну в процесах теплопереносу й розсіювання фононів при певних сполуках  $x$ .

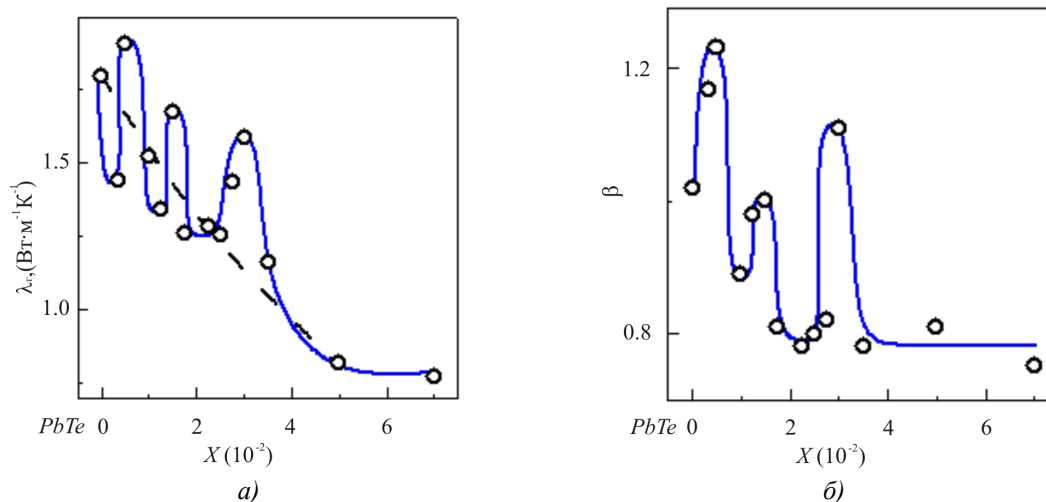


Рис. 3. Залежність ґраткової теплопровідності  $\lambda_T$  (а) і степеневого коефіцієнта  $\beta$  у температурній залежності  $\lambda_T$  (б) від складу  $x$  твердого розчину  $(PbTe)_{1-x}(Bi_2Te_3)_x$ .

Згідно із загальноприйнятими представленнями фізико-хімічного аналізу, залежності «властивість – склад» у твердих розчинах являють собою монотонні криві. У квазіхімічному наближенні передбачається, що енергія взаємодії між атомами не залежить від концентрації твердого розчину. У рамках цих представлень логічно припустити, що в межах твердого розчину  $\lambda_p$

буде зменшуватися внаслідок збільшення розсіювання фононів домішковими атомами [24-26]. Тому спостережувана складна поведінка ізотерм  $\lambda$ ,  $\lambda_T$  і  $\beta$  вимагає пояснення.

Відповідно представленням, що розвиваються нами, [7, 8], у будь-якому твердому розчині, незалежно від природи міжчастинкових взаємодій і в досягнення порогу перколяції  $x_c$  відповідає створенню домішкового континууму й повинне супроводжуватися критичними явищами – аномаліями на концентраційних залежностях фізичних властивостей. Ця концентрація, що відповідає порогові перколяції  $x_c$ , може розглядатися як границя, що розділяє розведені й концентровані тверді розчини.

Відповідно до цих представлень аномальний ріст  $\lambda_T$  у концентраційному інтервалі  $x = 0.0035 - 0.005$  може бути приписаний критичним явищам, що супроводжують перехід перколяційного типу, що має місце в домішковій підсистемі кристала, коли концентрація домішки досягає порогові перколяції [28, 29]. При малих концентраціях домішки, коли відстань між домішковими атомами велика й деформаційні поля найближчих сусідніх домішкових атомів не перекриваються, домішкові атоми вносять аддитивний внесок у тепловий опір ( $1/\lambda_T$ ), збільшуючи  $1/\lambda_T$ , тобто зменшуючи  $\lambda_T$ . Коли концентрація домішки зростає, важливим фактором стає перекриття пружних полів сусідніх атомів, що приводить до часткової компенсації пружних напружень, створюваних домішковими атомами, що й визначає осцилюючу поведінку теплопровідності в області малих значень  $x$ . При досягненні порогу перколяції утворюється «нескінченний кластер» - ланцюжок із взаємодіючих домішкових атомів, що пронизує весь кристал. При подальшій збільшенні  $x$  густина «нескінченного кластеру» збільшується в досить вузькому концентраційному інтервалі й після цього можна говорити про утворення домішкового континууму. Перколяційний перехід аналогічний фазовому переходу другого роду, який супроводжується критичними явищами [28, 29]. Збільшення  $\lambda_T$  зв'язується нами із процесами компенсації пружних напружень, які здобувають колективний характер, полегшуючи поширення фононів і зменшуючи їх розсіювання. Після того, як процес компенсації пружних напружень охоплює весь об'єм кристала, цей увесь об'єм стає заповненим домішковою рідиною. Подальше введення домішкових атомів приводить до нових викривлень ґратки й, отже, до зниження значень  $\lambda_T$ . Беручи до уваги різке збільшення  $\lambda_T$  поблизу  $x = 0.0035$ , не слід виключати можливість упорядкування домішкових атомів при досягненні порогу перколяції.

Після переходу від розведених до концентрованих твердих розчинів (поблизу  $x = 0.0035$ ), коли всі домішкові атоми виявляються зв'язаними, стають можливими процеси самоорганізації. Спостережуване збільшення  $\lambda_T$  у концентраційних інтервалах  $x = 0.0125 - 0.015$  і  $x = 0.025 - 0.03$  підтверджує, що такі процеси самоорганізації мають місце, і з найбільшою ймовірністю вони викликаються можливим близьким упорядкуванням, тобто утворенням груп атомів (кластерів) у макроскопічно однорідному розчині в результаті взаємодії атомів не тільки з їхніми найближчими сусідами, але також із сусідами в наступних координаційних сферах. Крім близького впорядкування загального типу, яке є в будь-якому твердому розчині й пов'язане з відмінністю енергій взаємодії різних атомів, можливе близьке впорядкування, пов'язане із проявом хімічної взаємодії у твердому розчині. Введення домішкової добавки у формі стабільної хімічної сполуки (у нашому випадку сполуки  $Bi_2Te_3$ ) із кристалічною структурою, відмінною від структури матриці (у нашому випадку –  $PbTe$ ), стимулює утворення областей із близьким упорядкуванням (комплексів) і хімічних зв'язків, що відповідають складу цієї сполуки. В [30] на основі аналізу експериментальних даних по концентраційних залежностях різних фізичних властивостей і результатах теоретичних розрахунків з використанням феноменологічного методу кластерних компонентів було показано, що у твердому розчині, утвореному стабільними сполуками, хімічна взаємодія між атомами домішки й матриці приводить до утворення нейтральних хімічних комплексів і мікрогетерогенної структури твердого

розчину. Фізико-хімічні властивості розчину залежать від типу нейтральних комплексів, що утворюються у твердому розчині.

Осцилюючий характер залежностей  $\lambda$ ,  $\lambda_r$  і  $\beta$  від складу, спостережуваний у даній роботі, може вказувати на зміну типу кластерів при зміні складу твердого розчину, тобто на зміну атомних конфігурацій, що відповідають мінімуму потенціальної енергії.

Якщо концентрація комплексів так висока, що утворюються перколяційні канали, що зв'язують комплекси й пронизуючі весь кристал, і якщо кристалічна структура комплексів відмінна від кристалічної структури матриці, то, використовуючи наближення перколяційної теорії, можна говорити про ще один поріг перколяції  $x_k$ .

Аномальне збільшення  $\lambda_r$  в околі складу  $x = 0.03$ , також як і раніше спостережувані нами особливості на ізотермах інших властивостей поблизу зазначеного складу [21, 22] (збільшення електропровідності й рухливості носіїв заряду, сталість ширини рентгенівських ліній  $B$  для свіжоприготовлених зразків і різке зменшення  $B$  після тривалого старіння і т.д.), дозволяють припустити, що спостережувані ефекти пов'язані з утворенням перколяційних каналів, що зв'язують не окремі домішкові атоми, а асоціати домішкових атомів (тобто молекули або кластери молекул) і досягненням порога перколяції  $x_k$ . З найбільшою ймовірністю сполука таких асоціатів відповідає сполуці фази, що виділяється при досягненні межі розчинності ( $Bi_2Te_3$  або потрійної сполуки  $PbBi_2Te_4$ ). Зменшення  $B$  при  $x = 0.03$  майже до значення  $B$  у вихідній сполуці  $PbTe$  після тривалого старіння вказує на високий ступінь локального впорядкування й дозволяє припустити, що після утворення «нескінченного кластеру» близьке впорядкування (утворення молекулярних комплексів) супроводжується далеким упорядкуванням молекулярних комплексів в межах твердого розчину [21, 22].

По концентраційній залежності  $\lambda_r$  у межах  $x = 0 - 0.0035$ , тобто в межах розведеного твердого розчину на основі  $PbTe$ , був розрахований ефективний переріз розсіювання фононів  $\sigma_s$  домішковими атомами  $Bi$  з використанням формули Іоффе [31]:

$$\frac{\lambda_{s_0}}{\lambda_s} = 1 + \Phi \cdot \frac{N}{N_0} \cdot \frac{l_0}{d}, \quad (2)$$

де  $\lambda_{s_0}$  і  $\lambda_s$  – граткова теплопровідність кристала без домішок і з домішками, відповідно,  $N_0$  і  $N$  – загальне число всіх атомів і число домішкових атомів в одиниці об'єму, відповідно,  $d$  – відстань між домішковими атомами,  $l_0$  – середня довжина вільного пробігу фононів, яка входить у рівняння для розрахунків граткової теплопровідності  $\lambda_{s_0}$  нелегованого кристала:

$$\lambda_{s_0} = (1/3) \cdot l_0 \cdot C_v \cdot V_g, \quad (3)$$

де  $C_v$  – теплоємність одиниці об'єму,  $V_g$  – середня групова швидкість фононів і  $\Phi$  – безрозмірний коефіцієнт, що входить у рівняння  $\sigma_s = \Phi d^2$ . З рівняння (2) можна легко визначити  $\Phi$  і  $\sigma_s$ .

Однак виникає трудність, пов'язана з тим, що в рівняння (3) входить групова швидкість фононів  $V_g$ , а не фазова швидкість звуку  $V_p$ . Остання може бути відносно легко визначена експериментально, але відмінність між двома швидкостями  $V_g$  і  $V_p$  може бути досить значна. Наприклад, розрахунок, проведений у роботі [33] для  $PbTe$ , показав, що  $V_g = V_p/3$ . Теоретичний розрахунок групової швидкості фононів  $V_g$  з аналізом частотної залежності для двох віток був виконаний і в деяких інших роботах, наприклад, в [34,35], де автори використовували моделювання,

засноване на розгляді за першими принципами динаміки ангармонічної ґратки. Групова швидкість усереднювалась для поперечної й поздовжньої акустичної віток, будучи функцією частоти. Були отримані дуже низькі значення групової швидкості для довгохвильових поперечних акустичних фононів уздовж напрямку [100]. От чому, якщо при розрахунках  $\Phi$  використовувати середню швидкість звуку, буде вводитися помилка й щоб відкоригувати результат, слід помножити отримане в такий спосіб значення  $\Phi$  на величину  $\alpha = V_g/V_p$  [36].

Оскільки в наш час величина групової швидкості  $PbTe$  не відома, при розрахунках  $\Phi$  нами замість  $V_g$  використовувалося середнє значення фазової швидкості звуку, яке, у свою чергу, обчислювалося як  $V_p = (V_l + 2 V_t)/3 = (3000 + 2 \cdot 2430)/3 = 2620$  м/с, де  $V_l$  і  $V_t$  – поздовжня й поперечна складові швидкості звуку  $PbTe$ , відповідно, [26].

Слід також зазначити, що чисельні значення  $\sigma_s$  і  $\Phi$ , отримані таким чином, суттєво залежать від інтервалу концентрацій  $Bi$ , для яких ці значення визначаються, тому що залежність  $\lambda_r$  – склад нелінійна. З вищенаведеного обговорення випливає, що порівняння обчислених значень  $\Phi$  з літературними даними можливе тільки в тому випадку, якщо береться той самий концентраційний інтервал і ті самі значення групової швидкості фононів використовуються при обчисленнях.

Підставляючи значення  $\lambda_{r0}$ ,  $\lambda_r$ ,  $N$ ,  $N_0$ ,  $Cv$  [25] і  $V_g$  у рівняння (2), ми одержуємо, що для концентраційного інтервалу  $x = 0 - 0.05$   $\Phi = 4.9$  і  $\sigma_s = 4.9 d^2$  при 300 К (табл.1). Ці значення  $\Phi$  і  $\sigma_s$  відповідають падінню  $\lambda_p$  у межах усієї області гомогенності ( $x = 0 - 0.05$ ). Якщо ми розглянемо інтервал  $x = 0 - 0.0035$ , тобто область первісного падіння  $\lambda_r$ , то одержимо значно більш високі значення:  $\Phi = 13$  і  $\sigma_s = 13 d^2$ , що вказує на різке збільшення розсіювання фононів при введенні перших порцій домішкових атомів. Це може бути пояснене тим, що введення перших порцій домішкових атомів приводить до різкого зростання конфігураційної ентропії, збільшуючи ймовірність делокалізації домішкових атомів щодо основних структурних позицій, зокрема, ймовірність впровадження домішкових атомів у міжвузлі кристалічної ґратки. Перші порції домішки вводяться в  $PbTe$  не як нейтральна сполука  $Bi_2Te_3$ , а як окремі атоми  $Bi$  і  $Te$ , які з великою ймовірністю займають міжвузлі в кристалічній ґратці  $PbTe$ .

Згідно з теорією Клеменса [37, 38], розсіювання фононів точковими дефектами може розглядатися як комбінований ефект розсіювання, обумовлений відмінністю мас  $\Delta M/M$ , зміною силових констант (модуля пружності) на місці дефекту  $\Delta G/G$  і пружними напруженнями, викликаними розтяганням або стискуванням ґратки навколо дефекту в результаті відмінності ефективних розмірів атома, що заміщається (іона), й дефекту, що заміщає,  $\Delta R/R$ . Згідно Клеменсу [37,38], повний переріз розсіювання:

$$\sigma_s = \frac{V_o^2 \cdot \omega^4}{4\pi \cdot V_g^4} \left\{ \left( \frac{\Delta M}{M} \right)^2 + 2 \left( \frac{\Delta G}{G} - \frac{b}{\sqrt{5}} \cdot \gamma \cdot \frac{\Delta R}{R} \right)^2 \right\}, \quad (4)$$

де  $\omega$  – частота (ми вважаємо, що  $\omega$  – це дебаєвська частота:  $\omega = \omega_D = k\Theta_D/\hbar$ ),  $V_g$  – група швидкість фононів,  $M$  – молярна маса,  $G$  – модуль пружності,  $\gamma$  – постійна Грюнайзена,  $R$  – іонний радіус і  $V_o$  – об'єм, що доводиться на один атом. Приймаючи  $\Theta_D = 130$  К [27],  $\gamma = 2$  [35],  $b = 14.2$  [35],  $V_g = (V_l + 2 V_t)/3 = 2620$  м/с [28], одержуємо  $\sigma_s = 5.9 d^2$ , тобто  $\Phi = 5.9$  (табл. 1).

З таблиці 1 видно, що максимальне розсіювання фононів має місце в області найменших концентрацій домішки, тобто в області найбільш розведених твердих розчинів, коли кристал має найбільш широкий асортимент дефектів, що стимулюється різким зростанням конфігураційної ентропії.



Таблиця 1

Перетин розсіювання фононів  $\sigma_s$  і безрозмірний множник  $\Phi$  для сплавів  $(PbTe)_{1-x}(Bi_2Te_3)_x$

Концентраційний інтервал, $x$	$\sigma_s (10^{-20} \text{ м}^2)$		$\Phi$	
	Експеримент	Теорія	Експеримент	Теорія
0 – 0.0035	135	61.4	13	5.9
0 – 0.05	51	61.4	4.9	5.9

З табл. 1 видно також, що результати теоретичних розрахунків добре узгоджуються з експериментальними даними, якщо розглядається концентраційний інтервал, що відповідає всій області гомогенності ( $x = 0 - 0.05$ ) і не враховуються області  $x$ , для яких спостерігаються концентраційні аномалії (пунктирна лінія на рис. 3 (а)). Цей факт неважко пояснити, якщо врахувати, що формула (4) припускає просте катіонне або аніонне заміщення [37,38] і не бере до уваги існування дефектів іншого типу, крім дефектів заміщення, наприклад, міжвузлових атомів.

## Висновки

1. На ізотермах ґраткової теплопровідності  $\lambda_r$  твердих розчинів  $(PbTe)_{1-x}(Bi_2Te_3)_x$  ( $x = 0 - 0.07$ ) при загальній тенденції до зменшення  $\lambda_r$  зі зростанням  $x$  (монотонна складова залежності  $\lambda$  ( $x$ )) виявлено три максимуми поблизу  $x = 0.005, 0.015$  і  $0.03$ . Існування першого максимуму при  $x = 0.005$  зв'язується із критичними явищами, що супроводжують перехід перколяційного типу до домішкового континууму, коли збурення кристалічної ґратки стає делокалізованим. Перехід супроводжується частковою компенсацією напруг у кристалічній ґратці й збільшенням швидкості поширення фононів. Другий максимум при  $x = 0.015$  зв'язується з утворенням проміжної структури із близьким упорядкуванням і третій максимум – з утворенням перколяційних каналів через нейтральні хімічні комплекси, які утворюються у твердому розчині на стадії, що передує виділенню включень другої фази, коли досягається межа розчинності. В останньому випадку досягнення порогу перколяції супроводжується процесами впорядкування, наявність яких підтверджується нашими більш ранніми дослідженнями [21], зокрема, різким зменшенням ширини рентгенівських ліній поблизу  $x = 0.03$  майже до значення ширини ліній PbTe після тривалого старіння. У даній роботі показано також, що тривале старіння твердих розчинів  $(PbTe)_{1-x}(Bi_2Te_3)_x$  приводить до незначного зниження  $\lambda$ . Вивчення температурних залежностей теплопровідності показало, що спостерігаються також три максимуми на залежності від складу степеневого коефіцієнта  $\beta$  у залежностях  $\lambda(T)$ , що відповідають тим же значенням складу твердого розчину. Зміни  $\beta$  зі складом  $x$  також показують, що відбуваються якісні зміни в процесах теплопереносу й механізмах розсіювання фононів при зміні складу твердого розчину.

2. Була зроблена оцінка ефективного перерізу розсіювання фононів  $\sigma_s$  домішковими атомами Bi на основі експериментальних даних з використанням формули Іоффе й на основі теоретичних розрахунків у рамках теорії Клеменса. Установлено, що середнє значення  $\sigma_s$  ( $\sigma_s = 4.9 \text{ d}^2$ ) у всім інтервалі області гомогенності PbTe ( $x = 0 - 0.05$ ), визначене експериментально з використанням монотонної складової залежності  $\lambda_r(x)$ , добре відповідає результатам теоретичного розрахунку. Значний ріст значення  $\sigma_s$  ( $\sigma_s = 13 \text{ d}^2$ ), спостережуваний в області сильно розведених твердих розчинів ( $x = 0 - 0.0035$ ) зв'язується з різким зростанням конфігураційної ентропії й збільшенням асортиментів можливих структурних дефектів.

3. Спостереження концентраційних аномалій є додатковим підтвердженням нашої ідеї про існування переходу перколяційного типу в будь-якому твердому розчині в області дуже малих

концентрацій домішки й немонотонного характеру ізотерм різних властивостей в області концентрованих твердих розчинів. З отриманих результатів випливає, що при інтерпретації й прогнозуванні властивостей (наприклад, теплопровідності) твердих розчинів і легованих напівпровідників необхідно брати до уваги існування концентраційних аномалій, пов'язаних із взаємодією домішкових атомів як між собою, так і з атомами матриці.

Автори дякують Шуанг Танга за корисні й плідні дискусії, а також Ін. Л.Д. Іванову і Ю. Гранаткіну за допомогу у вимірюванні теплопровідності. Робота підтримувалася Українським Фондом Фундаментальних Досліджень (грант № UU 42/006 2011), Фондом Цивільних Досліджень і Розвитку США (грант № UKP2-7074-КК-12), а також Національним Науковим Фондом США (грант № NSF/DMR-1107339).

### Література

1. L.I. Anatyshuk, Thermoelements and thermoelectric devices: Reference book, Naukova Dumka Publishers, Kyiv, 1979.
2. CRC Handbook of Thermoelectrics, ed. D.M. Rowe, CRC Press, Boca Raton, London, New York, Washington, 1995.
3. E.I. Rogacheva, Concentration-dependent microhardness in semiconductor solid solutions, *Izv. AN SSSR. Neorgan. Mater.*, 25, p. 643-646 (1989).
4. E.I. Rogacheva, I.M. Krivulkin, V.P. Popov, and T.A. Lobkovskaya, Concentration dependences of properties in  $Pb_{1-x}mnte$  solid solutions, *Phys. status solidi, A* 148, p. K65-K67 (1995).
5. E.I. Rogacheva, I.M. Krivulkin, Isotherms of thermal conductivity in  $Pbte-mnte$  solid solutions, *Fiz. Tverd.Tela*, 43, p. 1000-1003 (2001).
6. E.I. Rogacheva, I.M. Krivulkin: The Temperature and Concentration Dependences of the Charge Carrier Mobility in  $PbTe-mnte$  Solid Solutions, *Semiconductors*, 36, p. 966 – 972 (2002).
7. E.I. Rogacheva, Percolation effects and thermoelectric materials science, *J. Thermoelectricity*, 2, p. 61-72 (2007).
8. E.I. Rogacheva, Critical phenomena in heavily-doped semiconducting compounds, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 32 S, p. 775-777 (1993).
9. E.I. Rogacheva, O.S. Vodoretz, Peculiarities of the concentration dependences of structural and thermoelectric properties in solid solutions  $Pbte-pbse$ , *J. Thermoelectricity*. 2, p. 61-73 (2013).
10. L.E. Shelimova, O.G. Karpinskii, P.P. Konstantinov, E.S. Avilov, M.A. Kretova, I. Yu. Nikhezina, V.S. Zemskov, *Perspektivnye Materialy*, 5, p. 5-13 (2009).
11. E.I. Rogacheva, S.G. Lyubchenko, Thermoelectric and mechanical properties of lead telluride doped with bismuth, *J. Thermoelectricity*, 3, p. 24-31 (2005)
12. L.D. Borisova, Thermoelectric properties of impurity doped  $PbTe$ , *Phys. Stat. Sol.* 53 A, p..K19-K22 (1979).
13. T.V. Tavrina, E.I. Rogacheva, V.I. Pinegin, Structural, thermoelectric and galvanomagnetic properties of  $Pbte-bite$  semiconductor solid solutions, *Mold. J. Phys. Sci.*, 4. p. 430-434 (2005).
14. Ефимова Б.А. Термoeлектрические свойства твердых растворов  $PbTe-Bi_2Te_3$  и  $PbSe-Bi_2Se_3$  / Б.А. Ефимова, Г.Ф. Захарюгина, Л.А. Колomoец // *Изв. АН СССР. Неорганические материалы*, 4, p.32-36 (1968).
15. E.I. Rogacheva, S.A. Laptev, V.S. Ploskaya, B.A. Efimova,  $Pbte$ -based solid solutions in the  $Pb-Bi-Te$  system, *Izv. Akad. Nauk, SSSR. Neorgan. Mater.*, 20, p. 1350-1353 (1984).

16. P.W. Zhu, Yo. Imai, Yu. Isoda, Yo. Shinohara, X-P. Jia, G-T. Zou, High thermoelectric properties of *PbTe* doped with  $Bi_2Te_3$  and  $Sb_2Te_3$ , *Chin. Phys. Lett.*, 22, p. 2103-2105 (2005).
17. P.W. Zhu, Yo. Imai, Yu. Isoda, Yo. Shinohara, Composition-dependent thermoelectric properties of *PbTe* doped with  $Bi_2Te_3$ , *J. Alloys and Compounds*, 420, p.233-236 (2006)..
18. T. Su, P.W. Zhu, H. Ma, G. Ren, L. Chen, W. Guo, Y. Iami, X. Jia, .Electrical transport and high thermoelectric properties of *PbTe* doped with  $Bi_2Te_3$  prepared by HPHT, *Solid State Commun*, 138, p. 580-584 (2006).
19. T. Ikeda, M. Toussaint, K. Bergum, S. Iwanaga, G.J. Snyder, Solubility and formation of ternary Widmanstätten precipitates in *PbTe* in the pseudo-binary *PbTe-Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>* system, *J. Mater. Sci*, 46, p. 3846-3854 (2011).
20. J.-H. Yim, K. Jung, H.-J. Kim, H.-H. Park, C. Park, J.-S. Kim, Ju-Hyuk Yim, Effect of composition on thermoelectric properties in *PbTe-Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>* composites, *J. Electr. Mater.*, 40, p. 1010-1014 (2010).
21. E.I. Rogacheva, O.S. Vodoretz, V.I. Pinegin, O.N. Nashchekina, Evidence for self-organization processes in *PbTe-bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>* semiconductor solid solutions, *J. Materials Research*, 26, p. 1627-1633 (2011).
22. E.I. Rogacheva, O.S. Vodoretz, O.N. Nashchekina, Oscillations of transport properties in *PbTe - Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>* solid solutions, *J. Phys. Chem. Solids*, 74, p. 35-39 (2013).
23. E.S. Platunov, Thermophysical measurements in monotonic regime, *Energiya*, Moscow, 1972.
24. R. Berman, Thermal conduction in solids, Oxford. Clarendon Press (1976).
25. V.M. Mogilevskii, A.F. Chudnovskii. Thermal conductivity of semiconductors. M. Nauka. (1972). 536 p.
26. Yu.I. Ravich, B.A. Efimova, I.A. Smirnov, Semiconducting Lead Chalcogenides, New York: Plenum Press, 1970.
27. N.H. Abrikosov and L.E. Shelimova, Semiconducting materials based on  $A^4B^6$  compounds. Nauka, Moscow, 1975.
28. B.I. Shklovskii, A.L. Efros, Electronic Properties of Doped Semiconductors, Springer-Verlag, New York, 1984.
29. D. Stauffer D. Introduction to Percolation Theory. London/Philadelphia. Taylor and Francis, 1985.
30. E.I. Rogacheva, The Specificity of Structure and Electrical Behavior of Multinary Solid Solutions Formed by Chemical Compounds, *Phys. Status Solidi C*, 6, p.1307-1311 (2009).
31. A.F. Ioffe, Heat transfer in semiconductors, *Canadian J. Phys.*, 34, p. 1342-1355 (1956).
32. A.V. Ioffe, A.F. Ioffe, Thermal conductivity of semiconductor solid solutions, *Solid State Physics*, 2, p. 781-792 (1960).
33. A.L. Efros, *Solid State Physics*, 3, p. 2065 (1961)
34. T. Shiga, J. Shiomi, J. Ma, O. Delaire, T. Radzynski, A. Lusakowski, K. Esfarjani, G. Chen, Microscopic mechanism of low thermal conductivity in lead telluride, *Phys. Rev. B*, 85 p. 155203 (2012).
35. T. Hori, G. Chen, and J. Shiomi, Thermal conductivity of bulk nanostructured lead telluride, *Appl. Phys. Lett.*, 104, p. 021915(1-5) (2014).
36. A.F. Ioffe, Semiconducting thermoelements, *Akad. Nauk SSSR, M.-L.*, 1960 (in Russian).
37. P.G. Klemens, The Scattering of Low-Frequency Lattice Waves by Static Imperfections, *Proc. Phys. Soc.*, A68, p. 1113-1128 (1955).
38. P.G. Klemens, Thermal Resistance due to Point Defects at High Temperatures, *Phys. Rev.* 119, p. 507-509 (1960).

Надійшла до редакції 24.07.2014