

Рогачова О.І., Мартинова К.В., Бондаренко А.С.

Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут»,
вул. Кірпічова, 2, 61002, Харків, Україна

ТЕРМОЕЛЕКТРИЧНІ Й МЕХАНІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ НАПІВПРОВІДНИКОВИХ ТВЕРДИХ РОЗЧИНІВ

$(Bi_{1-x}Sb_x)_2Te_3$ ($x = 0 \div 0.07$)

Досліджені залежності термоелектричних властивостей і мікротвердості від сполуки полікристалічних напівпровідникових твердих розчинів $(Bi_{1-x}Sb_x)_2Te_3$ в інтервалі концентрацій $x = 0 \div 0.07$ при кімнатній температурі. Виявлений різкий ріст мікротвердості при одночасному зниженні коефіцієнта Холла, коефіцієнта Зеєбека й електропровідності при збільшенні вмісту сурми до $x = 0.005 - 0.01$, після чого при подальшому зростанні x до $x = 0.01 - 0.015$ характер залежностей змінюється на обернений. Спостережуваний ефект пов'язується з високим ступенем розупорядкування кристалічної ґратки при введенні перших порцій домішки й наступними процесами релаксації при утворенні перколяційних каналів у домішковій підсистемі кристала. При подальшому збільшенні x коефіцієнт Холла й коефіцієнт Зеєбека практично не змінюються зі складом, а спостережуваний при цьому більш складний характер залежності мікротвердості й електропровідності від x інтерпретується як прояв процесів близького впорядкування у твердому розчині.

Ключові слова: твердий розчин $(Bi_{1-x}Sb_x)_2Te_3$, сполука, кімнатна температура, термоелектричні властивості, мікротвердість, перколяція

The dependences of thermoelectric properties and microhardness on the composition of polycrystalline $(Bi_{1-x}Sb_x)_2Te_3$ solid solutions in the concentration range $x = 0 \div 0.07$ at room temperature were investigated. A drastic growth of microhardness was discovered with a simultaneous reduction of the Hall coefficient, the Seebeck coefficient and electric conductivity with increase in antimony content $x = 0.005 - 0.01$, following which with further increase in x to $x = 0.01 - 0.015$, the type of the dependences was reversed. The observed effect is attributable to a high degree of crystal lattice disorder with the introduction of the first portions of impurity and to subsequent relaxation processes with formation of percolation channels in crystal impurity subsystem. With further increase in x , the Hall coefficient and the Seebeck coefficient practically do not change with composition, and the observed more complicated dependence of microhardness and electric conductivity on x is interpreted as a manifestation of short-range processes in a solid solution.

Key words: $(Bi_{1-x}Sb_x)_2Te_3$ solid solution, composition, room temperature, thermoelectric properties, microhardness, percolation.

Вступ

Напівпровідникові тверді розчини телуридів вісмуту й сурми $(Bi_{1-x}Sb_x)_2Te_3$ у цей час належить до самих ефективних термоелектричних (ТЕ) матеріалів, широко використовуваних для цілей ТЕ охолодження при температурах поблизу кімнатної [1 – 4].

Сполуки Bi_2Te_3 і Sb_2Te_3 і безперервний ряд твердих розчинів $(Bi_{1-x}Sb_x)_2Te_3$ між ними кристалізуються в ромбоєдричній ґратці типу тетрадиміта, в основі якої лежить дев'ятишарове впакування з атомів $Bi(Sb)$ і Te , і характеризуються значною анізотропією властивостей. Для опису зонної структури цих сполук звичайно використовується шестиеліпсоїдна модель ізоенергетичної поверхні з центрами еліпсоїдів на площинах симетрії, яка досить добре узгоджується з експериментальними даними [1 – 5]. Максимум на кривих ліквідусу й солідусу поблизу складу Bi_2Te_3 у системі $Bi - Te$ зміщений від стехіометричного складу у бік надлишку Bi і при температурі конгруентного плавлення відповідає, згідно даним різних авторів, складам: 59.935 ат. % Te [6], 59.95 ат. % Te [7] і 59.8 ат. % Te [8].

Дані різних авторів щодо границь області гомогенності Bi_2Te_3 при високих температурах (700 – 850 К) досить добре узгоджуються між собою: (59.4 – 59.92) – (60.05 – 60.35) ат. % Te [2, 6 – 9]. Інтервал області гомогенності Bi_2Te_3 , у системі $Bi - Te$, визначений у роботі [10] для зразків, приготовлених за методикою, аналогічною методиці, використовуваній в даній роботі, відповідав 59.5 – 61 ат. % Te . Основними типами дефектів у стехіометричних Bi_2Te_3 і Sb_2Te_3 і твердих розчинах $(Bi_{1-x}Sb_x)_2Te_3$ є антиструктурні дефекти $BiTe$ і $SbTe$, що утворюються шляхом заміщення вакансій телуру атомами Bi і Sb [6,11]. У роботі [10] було показано, що при відхиленні від стехіометричного складу (60 ат. % Te) як у бік надлишку Bi , так і у бік надлишку Te спостерігаються ріст мікротвердості H і електропровідності σ і падіння коефіцієнта Зеєбека S і коефіцієнта Холла R_H , що зв'язувалося авторами [10] із введенням у кристал дефектів нестехіометрії, що підвищують концентрацію носіїв заряду й рівень напруг у ґратці. Було встановлено, що при стехіометричному складі (60 ат. % Te) і при відхиленні від нього у бік надлишку Bi проявляється p -тип провідності.

В останні роки було встановлено, що сполуки Bi_2Te_3 і Sb_2Te_3 відносяться до нового класу об'єктів фізики твердого тіла – 3D- топологічних ізоляторів, у яких строго зорієнтовані по спіну поверхневі електрони не розсіюються дефектами й можуть рухатися уздовж поверхні об'ємного матеріалу майже без втрати енергії. Завдяки захищеності поверхневих станів топологічні ізолятори перспективні для практичних використань у спінтроніці, квантових комп'ютерах, термоелектриці й інших областях [12 – 14]. Оскільки виділити внесок у провідність поверхневого шару досить складно, одним із завдань є зменшення внеску в провідність об'ємної складової, що може бути здійснене шляхом легування матеріалу з метою зниження концентрації носіїв заряду. Тому роботи з дослідження впливу домішок на концентрацію носіїв в Bi_2Te_3 і Sb_2Te_3 актуальні.

Дослідження ТЕ властивостей потрібної системи $Bi-Sb-Te$ по розрізу $Bi_2Te_3 - Sb_2Te_3$ проводилися багатьма авторами (див., наприклад, [15 – 22]). Однак практично у всіх роботах зразки виготовлялися з більшим кроком по концентрації домішкової компоненти, що не дозволяло досить детально досліджувати характер зміни властивостей зі складом.

Раніше у великій кількості робіт (див., наприклад, [23 – 32]) для ряду напівпровідникових і напівметалевих твердих розчинів було виявлено, що в області малих вмістів домішки (до ~1 ат. %) на залежностях властивостей від складу спостерігалися концентраційні аномалії. Автори цих робіт зв'язували наявність зазначених особливостей властивостей з тим, що при переході від розведених до концентрованих твердих розчинів має місце фазовий перехід перколяційного типу, супроводжуваний критичними явищами з універсальним характером, що властиво будь-яким твердим розчинам [31, 32]. Оскільки наявність фазового переходу звичайно приводить до значної зміни властивостей, дуже важливо враховувати це явище при розробці

ефективних ТЕ матеріалів, тому що один з основних шляхів модифікації властивостей ТЕ матеріалів – це утворення твердих розчинів і легування.

При використанні напівпровідникових матеріалів у ТЕ пристроях, певні вимоги пред'являються до механічних властивостей. Легування з метою підвищення ТЕ добротності супроводжується зміною не тільки термоелектричних, але й механічних властивостей і характер цієї зміни повинен бути відомий. Однією з інформативних механічних характеристик є мікротвердість – характеристика міцності матеріалу в умовах складно-напруженого стану, що виникає при впровадженні індентора [33]. Оскільки між H й іншими механічними характеристиками кристала існує певний зв'язок, по величині H можна судити про величину зміцнення, не знімаючи діаграми розтягання (стиск) – напруга.

У зв'язку зі сказаним становило інтерес вивчення ТЕ й механічних властивостей залежно від складу твердих розчинів $(Bi_{1-x}Sb_x)_2Te_3$, приготовлених в ідентичних технологічних умовах, в області малих вмістів другого компонента. У якості об'єкта дослідження був обраний твердий розчин $(Bi_{1-x}Sb_x)_2Te_3$ в інтервалі концентрацій $x = 0 \div 0.07$, а в якості досліджуваних властивостей – H , R_H , S і σ .

З результатів, отриманих у даній роботі, випливає, що при детальному вивченні властивостей полікристалічних литих зразків твердих розчинів на основі Bi_2Te_3 у системі $(Bi_{1-x}Sb_x)_2Te_3$ виявляються концентраційні аномалії властивостей в області малих концентрацій домішкового компонента (Sb_2Te_3).

Методика експерименту

Полікристалічні литі зразки твердих розчинів $(Bi_{1-x}Sb_x)_2Te_3$ ($x = 0 - 0.07$) із кроком по концентрації Δx від 0.0025 до 0.01 отримані з високочистих (не менш 99.999 % основного компонента) елементів (Bi , Sb і Te) шляхом їхнього сплавлення у вакуумованих до 10^{-3} Па кварцових ампулах при температурі (1020 ± 10) К, витримки в розплаві протягом 5 годин із застосуванням вібраційного перемішування, охолодженні до температури (650 ± 10) К, витримки при цій температурі протягом 300 годин з метою гомогенізації сплавів і одержання однорідних по складу злитків і наступного охолодження зі швидкістю виключеної печі. Усі 20 зразків різного складу синтезувалися й зазнали термічної обробки одночасно, в одному технологічному циклі, що забезпечувало ідентичність умов їх приготування й можливість зіставлення властивостей зразків різного складу.

Кількісний хімічний аналіз отриманих зразків проводили методами рентгенівського флуоресцентного аналізу й електронно-зондового мікроаналізу. Рентгенівський флуоресцентний аналіз проводився на рентгенофлуоресцентному спектрометрі СПРУТ. Площа поверхні, що опромінюється, становила 12 мм^2 . Точність методу $\approx 0.2 - 0.5$ %. Електронно-зондовий мікроаналіз проводився на скануючому електронному мікроскопі JSM-6390LV (Jeol Ltd., Japan), із системою енергодисперсійного спектрометра INCA Energy 350 (Oxford Instruments Analytical Ltd., Great Britain). Контрольне зважування злитків після синтезу й термічної обробки, а також зазначений комплекс методів кількісного хімічного аналізу, показали, що відхилення сполуки сплавів від розрахункового по всіх елементах не перевищувало $\Delta x = 0.0002$.

Ступінь однорідності отриманих зразків контролювався також методами локальних вимірів H і S на зразках, вирізаних з одного злитка у двох взаємно перпендикулярних напрямках. Розмір мікрозонда для вимірювання S становив ≈ 100 мкм, а розмір відбитка при

вимірюванні H не перевищував ≈ 10 мкм. Розкид значень вимірюваних параметрів за зразком не перевищував похибки їх вимірювання, що вказувало, з одного боку, на ізотропність полікристалічного матеріалу, а, з іншого боку, на його однорідність.

Мікротвердість H вимірювали при кімнатній температурі на приладі ПМТ-3 з використанням алмазної пірамідки при навантаженні $P = 0.49$ Н. Вибір величини навантаження здійснювався шляхом побудови залежностей $H(P)$ для кожного зразка й визначенням величини P , після якої H перестає залежати від P . Було встановлено, що з ростом P мікротвердість зменшується (має місце масштабний ефект), але значення H практично не залежать від P , починаючи з $P = 0.49$ Н, і в цих умовах H є об'єктивною характеристикою міцнісних властивостей зразків. Часи навантаження, витримки під навантаженням і зняття навантаження становили 10 с. Юстування приладу проводили за допомогою свіжих відколів кристалів $NaCl$. Значення H одержували як середньоарифметичне значення при вимірюванні 30 відбитків. Статистична обробка результатів вимірів показала, що величина відносної середньоквадратичної флуктуації серії з 30 вимірів H не перевищувала 2–3 %. Визначення σ і R_H з точністю не нижче ± 5 % проводили з використанням методу Ван-Дер-Пау при індукції магнітного поля $B = 1$ Тл. Коефіцієнт Зеєбека вимірювали компенсаційним методом відносно мідних електродів з похибкою ± 3 %. Концентрацію носіїв заряду (дірок) p розраховували за формулою $p = r/(e \cdot R_H)$, уважаючи, що холл-фактор рівний $r = 1$.

При сильному виродженні (яке має місце в цьому випадку) зв'язок між концентрацією носіїв заряду й коефіцієнтом Зеєбека виражається формулою [3]

$$S = \left(\delta + \frac{3}{2} \right) \frac{2\pi^{2/3} k T m^*}{3^{3/5} e \hbar^2 p^{2/3}}, \quad (1)$$

де m^* – ефективна маса; p – концентрація носіїв заряду; δ – коефіцієнт, що залежить від механізму розсіювання (для твердих розчинів $(Bi_{1-x}Sb_x)_2Te_3$ $\delta = 0$ [3]). З формули (1) за отриманим значенням S для Bi_2Te_3 , враховуючи, що $m^* = 0.34 m$ [3] і $T = 300$ К, можна одержати значення концентрації носіїв заряду (дірок). Розраховане значення p ($p = (1.25 \pm 0.05) \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$) для Bi_2Te_3 добре узгоджується з виміряним методом ефекта Холла значенням p , а також з літературними даними. Така ж ситуація спостерігалась для всіх досліджених сплавів.

Величину ТЕ потужності P визначали за формулою $P = S^2 \sigma$.

Результати експерименту

На рис. 1 показана залежність H від складу, яка, як видно, носить складний характер. При введенні в Bi_2Te_3 перших порцій Sb_2Te_3 до $x = 0.0075$ спостерігається різке (майже в 1.5 рази) зростання H . При подальшому збільшенні x до $x = 0.015$ мікротвердість різко падає до значення, близького до значення H вихідного компонента (Bi_2Te_3). Далі зі збільшенням x знову відзначається ріст H до $x = 0.025$, після чого H знижується до $x = 0.04$. В інтервалі складів $x = 0.04 \div 0.07$ мікротвердість незначно зростає. Незвичайний для твердих розчинів характер залежності $H(x)$ указує на якісні зміни в дефектній підсистемі кристала при збільшенні концентрації Bi . Відзначимо, що значення H вихідного телуриду вісмуту ($H = 0.35 \pm 0.01$ ГПа) трохи нижче значень, що приводяться в ряді робіт для монокристалів і полікристалів ($0.5 - 0.95$ ГПа) [34 – 37]. Відмінність може бути пов'язана з відмінністю технології приготування зразків і, відповідно, їхнього структурного стану, методів вимірювання H (наприклад, відмінністю навантаження на інденатор), якістю підготовки поверхні зразка для вимірювання H .

Крім того, у роботі [10] було показано, що ТЕ властивості й мікротвердість надзвичайно чутливі до відхилення від стехіометричного складу, якому відповідають мінімальні значення H і максимальні значення S , σ і R_H .

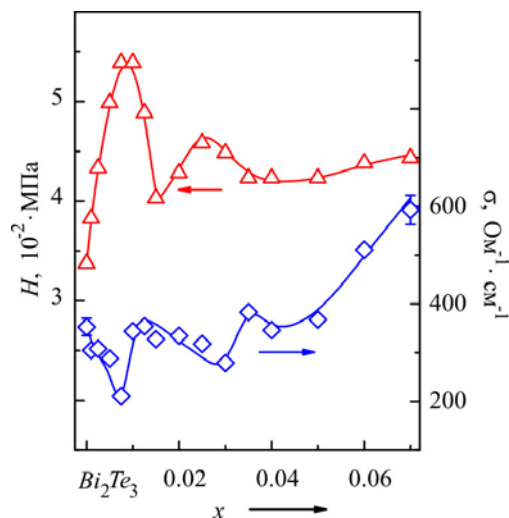


Рис. 1. Залежності мікротвердості H і електропровідності σ від складу x полікристалічних твердих розчинів $(\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x)_2\text{Te}_3$ при температурі 300 К.

Усі досліджувані зразки мали провідність p -типу як і вихідний полікристал стехіометричного Bi_2Te_3 . На рис. 2 представлені залежності $R_H(x)$ і $S(x)$. Можна побачити, що характер залежностей аналогічний для обох кінетичних коефіцієнтів: в інтервалі $x = 0 \div 0.005$ спостерігається зниження значень R_H і S , потім до $x = 0 \div 0.01$ відбувається їхній ріст і далі величини R_H і S практично не змінюються.

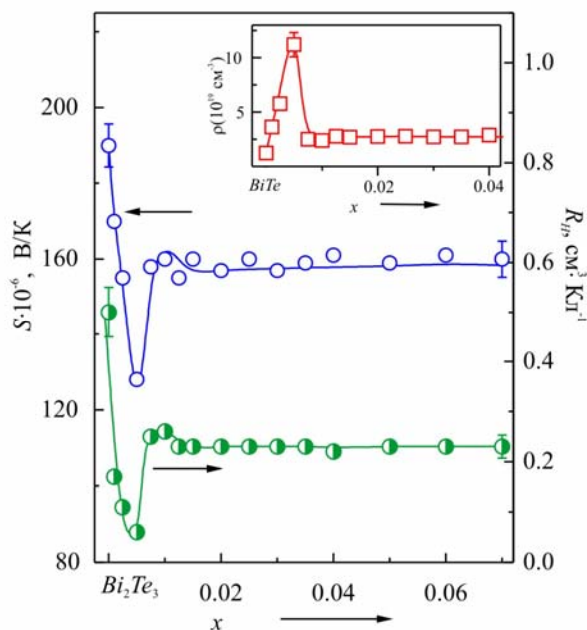


Рис. 2. Залежності коефіцієнта Зеебека S і коефіцієнта Холла R_H від складу x полікристалічних твердих розчинів $(\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x)_2\text{Te}_3$ при температурі 300 К. На вставці: залежність концентрації дірок p від складу x твердих розчинів $(\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x)_2\text{Te}_3$ при температурі 300 К.

За значеннями R_H у припущенні одного сорту носіїв заряду була розрахована концентрація дірок p , залежність якої від складу наведена на вставці до рис. 2. З ростом x до $x = 0.005$ значення p росте, збільшуючись майже на порядок, потім до $x = 0.01$ – падає, після чого практично не змінюється. Найпростіший розрахунок показує, що на ділянці $x = 0 \div 0.005$ кожний атом сурми, що заміщає атом Bi , вносить додатково (0.65 ± 0.05) носіїв заряду (дірок).

Складним чином змінюється зі складом електропровідність (рис. 1). Спочатку введеному введеному Sb_2Te_3 (до $x = 0.0075$) σ різко зменшується, потім в інтервалі $x = 0.0075 \div 0.0125$ спостерігається ріст електропровідності, після чого σ знову падає до $x \sim 0.03$ і потім росте аж до $x = 0.07$. Подібний характер має й залежність ТЕ потужності від складу (рис. 3).

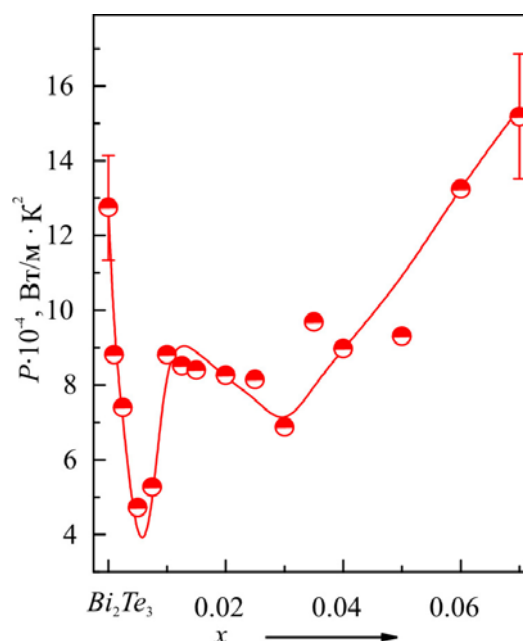


Рис. 3. Залежність термоелектричної потужності $P = S^2 \cdot \sigma$ від складу x полікристалічних твердих розчинів $(Bi_{1-x}Sb_x)_2Te_3$ при температурі 300 K.

З отриманих експериментальних даних випливає, що залежності властивостей від складу твердих розчинів $(Bi_{1-x}Sb_x)_2Te_3$ в області концентрацій, що прилягають до телуриду вісмуту, носять чітко виражений немонотонний характер.

Обговорення результатів

Оскільки сполука Sb_2Te_3 є ізовалентною і ізоморфною домішкою для Bi_2Te_3 і обидві сполуки утворюють між собою неперервний ряд твердих розчинів, можна було б очікувати, що залежності різних властивостей від складу будуть являти собою плавні криві. Таке припущення узгоджується з даними ряду робіт [17 – 22], у яких вказувалося на неперервне зменшення R_H і S , а також ріст σ при переході від Bi_2Te_3 до Sb_2Te_3 . Однак у цих роботах вивчалася невелика кількість сплавів різного складу в широкому інтервалі концентрацій. Тому складний характер концентраційних залежностей властивостей, виявлений у даній роботі в інтервалі $x = 0 \div 0.07$, вимагає пояснення.

Відомо, що введення домішки, що утворює твердий розчин, практично завжди супроводжується збільшенням H . У теоріях твердорозчинного зміцнення звичайно розглядається випадок розведених твердих розчинів і показано, що залежність H від сполуки близька до лінійної [38 – 40]. З погляду сучасних представлень, механічні властивості кристала в значній мірі визначаються рухливістю дислокацій [38] і основна причина зміцнення – пружна взаємодія дислокацій з розчиненими домішковими атомами, які блокують рух дислокацій. В області розведених твердих розчинів пружні деформаційні поля, створювані окремими атомами домішки, практично не перекриваються, кожний атом домішки вносить аддитивний внесок у величину H і основними параметрами, що визначають ступінь зміни H , є концентрації точкових дефектів і енергія зв'язку точкового дефекту й дислокації. Пружна взаємодія дислокацій з домішками приводить до зменшення рухливості дислокацій і, відповідно, до зміцнення. Тому ріст H при введенні перших порцій Sb_2Te_3 (до $x = 0.0075$) не вимагає спеціальних пояснень. Однак різке падіння H при $x = 0.0075$, яке вказує на зміну в характері руху дислокацій, збільшення їх рухливості й послаблення кристала, не може бути пояснене в рамках теорій твердорозчинного зміцнення.

У ряді робіт одного з авторів даної статті раніше був виявлений ефект знеміцнення в області малих концентрацій домішки [23, 26, 29, 31 – 32] і в рамках теорії перколяції [41 – 42] запропонований механізм знеміцнення, пов'язаний з колективною взаємодією деформаційних полів домішкових атомів, коли концентрація останніх досягає порогу перколяції – критичного значення x_c , відповідного до утворення «нескінченного кластера» – єдиного пронизуючого кристал ланцюжка деформаційних полів, що перекриваються. Утворення "нескінченного кластера" при досягненні границі перколяції x_c може розглядатися як фазовий перехід, супроводжуваний критичними явищами.

Припускаючи, що складу з $x = 0.005$ відповідає границі перколяції, і скориставшись висновками, отриманими з розв'язку задачі сфер теорії перколяції [41 – 42], можна оцінити розмір деформаційної сфери R_0 за формулою:

$$\frac{4}{3}\pi N_c (2R_0)^3 \approx 2.7, \quad (2)$$

де N_c – число центрів сфер в одиниці об'єму при складі твердого розчину $(Bi_{1-x}Sb_x)_2Te_3$, що відповідає границі перколяції ($x = x_c$). Нескладний розрахунок показує, що $R_0 = (2.7 \pm 0.05) a_0$, де a_0 – квазікубічний параметр елементарного гнізда Bi_2Te_3 , що узгоджується з короткодійним характером деформаційної взаємодії.

Різне збільшення концентрації дірок при малих добавках Sb_2Te_3 ($x = 0 - 0.005$) при одночасному різкому збільшенні H і зниженні σ свідчить про значну деформацію кристалічної ґратки й появу додаткових електрично активних центрів. Можна допустити у зв'язку з цим, що перші порції Sb_2Te_3 входять у кристалічну ґратку не по механізму простого ізовалентного катіонного заміщення, а утворення твердого розчину супроводжується появою додаткових антиструктурних дефектів. Через відхилення від стехіометрії убік надлишку Bi (максимум на кривих плавкості в системі $Bi-Te$ зміщений від стехіометричного складу), у стехіометричному Bi_2Te_3 утримується певна рівноважна концентрація дефектів, в основному антиструктурних дефектів $BiTe$. При введенні в телурид вісмуту перших порцій Sb_2Te_3 змінюються умови термодинамічної рівноваги, що може привести до збільшення рівноважної концентрації антиструктурних дефектів в Bi_2Te_3 . Атомам, що з'явилися, Sb вигідніше з термодинамічної точки зору зайняти антиструктурні позиції, у результаті чого концентрація дірок збільшується.

Однак це виявляється слушним доти, поки атоми сурми практично не взаємодіють між собою. Після утворення перколяційних каналів ситуація змінюється й у вираз для вільної енергії починає вносити вклад енергія взаємодії, яка змінює умови термодинамічної рівноваги, приводячи до зменшення рівноважної концентрації дефектів.

На користь цього припущення свідчить і той факт, що в інтервалі концентрацій $x = 0 - 0.005$ кожний атом Sb поставляє (0.65 ± 0.05) дірок, що відповідає утворенню антиструктурних дефектів акцепторного типу ($BiTe$ або $SbTe$) [43]. Слід зазначити також, що збільшення асортиментів і кількості структурних дефектів при малому вмісті домішки, коли взаємодією домішкових атомів між собою можна знехтувати, стимулюються різким збільшенням конфігураційної ентропії, яке при введенні перших порцій домішки не компенсується одночасним ростом внутрішньої енергії кристала. Оскільки енергія зв'язку домішкового атома менше енергії зв'язку основного (принаймні, в області малих концентрацій домішки), антиструктурні дефекти будуть утворювати насамперед атоми домішки.

Досягнення границі перколяції стимулює процеси самоорганізації в підсистемі дефектів, які при наявності відповідних термодинамічних стимулів можуть привести до утворення впорядкованої фази. У цьому випадку ефект знеміцнення, мабуть, повинен бути особливо значним. Різке зниження H і p при одночасному зростанні σ дозволяють припустити, що з великою ймовірністю процеси впорядкування мають місце.

Після переходу кристала в якісно новий стан, пов'язаний з утворенням перколяційних каналів ("домішкового конденсату"), з'являються нові центри, що гальмують рух дислокацій, і H знову зростає при збільшенні концентрації сурми.

При подальшому збільшенні x зростає ймовірність кулонівської взаємодії між різнозарядженими іонами Sb^{+3} і Te^{+2} , що вводяться, яка стимулює процес хімічної взаємодії з утворенням електронейтральних комплексів Sb_2Te_3 . Поки концентрація комплексів невелика, вони не взаємодіють між собою, але при збільшенні їх концентрації в кристалі утворюються канали протікання через комплекси, що створюються. Наявність другої аномальної ділянки падіння H і росту σ при збільшенні x в інтервалі $x = 0.025 - 0.04$ може бути пов'язане з досягненням «границі комплексоутворення», коли утворюються канали протікання через нейтральні молекулярні комплекси Sb_2Te_3 , що приводить до якісної зміни властивостей [44].

Таким чином, залежності як H , так і TE властивостей від складу свідчать про складні процеси дефектоутворення, що проходять у кристалічній ґратці Bi_2Te_3 при введенні Sb_2Te_3 .

Слід урахувати можливий вплив кінетичних факторів. Сплави довгостроково (300 год.) відпалювались при 650 К, з великою ймовірністю приходять в стан, близький до рівноваги при цій температурі, а після цього охолоджувались зі швидкістю виключеної печі до температури 300 К. Враховуючи малу швидкість дифузії при температурах, близьких до кімнатної, і малу концентрацію домішкових атомів, не взаємодіючих між собою, можна припустити, що в області найменших концентрацій домішкового компонента через незавершеність дифузійних процесів фіксуються високотемпературні стани, що відповідають температурі відпалу й пересичені дефектами. У цьому випадку утворення перколяційних каналів може різко збільшити швидкість дифузійних процесів і перевести сплав, пересичений дефектами, у більш рівноважний стан. Різке зниження H і різке збільшення R_H , S і σ при збільшенні x вище $x = 0.01 - 0.015$ може вказувати на перехід у рівноважний стан з нерівноважного стану, що утворювався в результаті перенасичення дефектами й заморожування високотемпературного стану після прискореного охолодження сплавів зі швидкістю виключеної печі. Тому бажано досліджувати вплив процесів старіння на властивості твердих розчинів $(Bi_{1-x}Sb_x)_2Te_3$ в області

малих концентрацій Sb_2Te_3 з метою виявлення ролі кінетичних факторів у характері прояву перколяційних ефектів.

Висновок

Аналіз результатів детального дослідження залежностей термоелектричних і механічних властивостей полікристалічних твердих розчинів $(Bi_{1-x}Sb_x)_2Te_3$ ($x = 0 - 0.07$) від складу показав, що концентраційні залежності мікротвердості, коефіцієнта Зеєбека, коефіцієнта Холла, електропровідності, а також термоелектричної потужності носять чітко виражений немонотонний характер.

Різкий ріст мікротвердості й концентрації носіїв заряду при одночасному зниженні значень коефіцієнта Зеєбека й електропровідності при введенні перших порцій домішки (до $x = 0.005 - 0.01$) зв'язуються з високим ступенем розупорядкування кристалічної ґратки й збільшенням концентрації антиструктурних дефектів, а зміна характеру залежностей на обернений при подальшому збільшенні x – зі зміною умов термодинамічної рівноваги при досягненні границі перколяції й утворенні «нескінченного» кластера». Передбачається, що цей перехід перколяційного типу від розведених до концентрованих твердих розчинів супроводжується процесами самоорганізації в домішковій підсистемі кристала.

Аномалії на концентраційних залежностях мікротвердості й електропровідності в області $x = 0.025 - 0.04$ пов'язуються з переходом до асоційованих твердих розчинів.

Висловлено припущення про вплив кінетичних факторів на вигляд залежностей сполука – властивість при малих концентраціях домішки через можливість заморожування високотемпературних станів, що відповідають температурі відпалу, внаслідок прискореного охолодження до кімнатної температури й недостатності часу для завершення дифузійних процесів.

Отримані результати підтверджують висловлені раніше припущення про універсальний характер поведінки твердих розчинів в області малих концентрацій домішкового компонента – наявності концентраційних аномалій властивостей, пов'язаних з переходом від розведених до концентрованих твердих розчинів. Виявлені ефекти необхідно враховувати при розробці методів підвищення термоелектричної ефективності матеріалів шляхом утворення твердих розчинів і легування.

Література

1. L.I.Anatyshuk, *Thermoelements and Thermoelectric Devices: Reference Book* (Kyiv: Naukova Dumka, 1979), 768 p.
2. H.Scherrer, Bismuth Telluride, Antimony Telluride and their Solid Solution in: *CRC Handbook of Thermoelectrics ed. by D.M. Rowe* (London, New York, Washington: CRC Press, Boca Raton, D.C., 1995), p. 213 – 223.
3. B.M.Goltsman, V.A.Kudinov, and I.A.Smirnov, *Semiconducting Thermoelectric Materials Based on Bi_2Te_3* (Moscow: Nauka, 1972), 320 p.
4. L.E.Bell, Cooling, Heating, Generating Power, and Recovering Waste Heat with Thermoelectric Systems, *Science* 321, 1457 – 1467 (2008).
5. J.R.Drabble, Galvanomagnetic Effects in Bismuth Telluride, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 8, 1101 – 1108 (1959).
6. G.Offergeld and J.Van Cakenberghe, Determination de la Composition 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, 310 – 314 (1959).
7. R.F.Brebrick, Homogeneity Ranges and T_{e2} -Pressure along the Three-Phase Curves for Bi_2Te_3 and a 55 – 58 at. % Te, Peritectic Phase, *J. Phys. Chem. Sol.* 30, 719 – 731 (1969).
 8. A.C.Glatz, An Evaluation of the Bismuth-Tellurium Phase System, *J. Electrochem. Soc.* **112** (12), 1204 – 1207 (1965).
 9. C.B.Satterthwaite and R.W.Ure, Electrical and Thermal Properties of Bi_2Te_3 , *Phys. Rev.* 108, 1164 – 1170 (1957).
 10. E.I.Rogacheva, A.V.Budnik, O.S.Vodorez, and M.V.Dobrotvorskaya, Effect of Nonstoichiometry on the Thermoelectric and Mechanical Properties of Bi_2Te_3 Polycrystals, *J. Thermoelectricity* 6, 42 – 51 (2014).
 11. G.R.Miller and Che-Yu Li, Evidence for the Existence of Antistructure Defects in Bismuth Telluride by Density Measurements, *J. Phys. Chem. Sol.* 26, 173 – 177 (1965).
 12. J.E.Moore, The Birth of Topological Insulators, *Nature* 464, 194 – 198 (2010).
 13. M.Z.Hasan and C.L.Kane, Colloquium: Topological insulators, *Rev. Mod. Phys.* 82, 3045 – 3067 (2010).
 14. Y.L.Chen, J.G. Anaiytis, J.-H.Chu, et al., Experimental Realization of a Three-Dimensional Topological Insulator, Bi_2Te_3 , *Science* 325, 178 – 181 (2009).
 15. S.V.Airapetiants, B.A.Yefimova, Thermoelectric Properties and Character of Bonds of Bi_2Te_3 - Sb_2Te_3 System, *Zhurnal Tekhnicheskoi Fiziki* 28, 1768 – 1774 (1958).
 16. M.J.Smith, R.J.Knight, and C.W.Spencer, Properties of Bi_2Te_3 - Sb_2Te_3 Alloys, *J.Applied Physics* **33** (7), 2186 – 2190 (1962).
 17. L.R.Testardi, J.N.Bierly, and F.J.Donahoe, Transport Properties of p -type Bi_2Te_3 - Sb_2Te_3 in the Temperature Range 80 – 370 K, *J. Physics and Chemistry of Solids* 23, 1209 – 1217 (1962).
 18. G.V.Kokosh and S.S.Sinani, Thermoelectric Properties of Alloys of Pseudo-Binary Sb_2Te_3 - Bi_2Te_3 System, *Physics of the Solid State* **2** (6), 1118 – 1124 (1960).
 19. C.H.Champness, P.T.Chiang, and P. Parekh, Thermoelectric Properties of Bi_2Te_3 - Sb_2Te_3 Alloys, *Canadian Journal of Physics* **43** (4), 653 – 669 (1965).
 20. H.-W. Jeon, H.-P. Ha, and D.-B. Hyun, Electrical and Thermoelectrical Properties of Undoped Bi_2Te_3 - Sb_2Te_3 and Bi_2Te_3 - Sb_2Te_3 - Sb_2Se_3 Single Crystals, *J.Physics and Chemistry of Solids* **52** (4), 579 – 585 (1991).
 21. L.D.Ivanova and Yu.V.Granatkina, Thermoelectric Properties of Bi_2Te_3 - Sb_2Te_3 Single Crystals in the Range 100 – 700 K, *Inorganic Materials* 36, 672 – 677 (2000).
 22. L.D.Ivanova and L.I.Petrova, Thermoelectric Materials Based on Sb_2Te_3 - Bi_2Te_3 Solid Solution with Optimal Performance in the Range 100-400 K, *Inorganic Materials* **43** (9), 933 – 937 (2007).
 23. E.I.Rogacheva, Concentration-Dependent Microhardness in Semiconductor Solid Solutions, *Izv. AN SSSR. Neorgan. Mater* **25**(5), 643 – 646 (1989).
 24. E.I.Rogacheva, N.A.Sinelnik, and O.N.Nashchekina, Concentration Anomalies of Properties in $Pb_{1-x}Ge_xTe$, *Acta Phys. Pol* 84A (4), 729 – 732 (1993).
 25. E.I.Rogacheva, I.M.Krivulkin, V.P.Popov, and T.A.Lobkovskaya, Concentration Dependences of Properties in $Pb_{1-x}Mn_xTe$ Solid Solutions, *Phys. Stat. Sol. (a)* **148**(2), p.K65-K67(1995).
 26. E.I.Rogacheva, A.S.Sologubenko, and I.M.Krivulkin, Microhardness of $Pb_{1-x}Mn_xTe$ Semimagnetic Solid Solutions, *Inorganic Materials* 34, 545 – 549 (1998).
 27. E.I.Rogacheva, V.I.Pinegin, and T.V. Tavrina, Percolation Effects in $Pb_{1-x}Ge_xTe$, *Proc. SPIE* 3182, 364 – 368 (1998).

28. E.I.Rogacheva, I.M.Krivulkin, Concentration Anomaly of Heat Capacity in the $\text{Pb}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ Semi-magnetic Semiconductors, *Institute of Physics Conference Series* 152, 831 – 834 (1998).
29. E.I.Rogacheva, T.V.Tavrina, and I.M.Krivulkin, Anomalous Composition Dependence of Microhardness in $\text{Pb}_{1-x}\text{Ge}_x\text{Te}$ Semiconductors Solid Solutions, *Inorganic Materials* 35, 236 – 239 (1999).
30. E.I.Rogacheva, A.A.Drozdova, and O.N.Nashchekina, Percolation Effects in Semimetallic Bi-Sb Solid Solutions, *Phys. Stat. Sol. (a)* 207(2), 344 – 347 (2010).
31. E.I.Rogacheva, Critical Phenomena in Heavily-Doped Semiconducting Compounds, *Jpn. J. Appl. Phys* 32 (32-3), 775 – 777 (1993). E.I.Rogacheva, Percolation Effects and Thermoelectric Materials Science, *J. Thermoelectricity* 2, 61 – 72 (2007).
33. V.K.Grigorovich, Hardness and Microhardness of Metals (Moscow: Nauka, 1976), 230 p. (in Russian).
34. D.Arivuoli, F.D.Gnanam, and P. Ramasamy, Growth and Microhardness Studies of Chalcogenides of Arsenic, Antimony and Bismuth, *Journal of Materials Science Letters* 7, 711 – 713 (1988).
35. S.Augustine and E.Mathai, Dislocation, Annealing and Quenching Effects on the Microindentation Hardness of Bi_2Te_3 and $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.9}\text{Se}_1$ Single Crystal, *Materials Characterization* 52, 253-262 (2004).
36. J.Bhakti and V.S.Dimple, Structural Defects and Microindentation Analysis of Zone Melted $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x$ Whiskers, *J. Crystal Growth* 352, 143 – 146 (2012).
37. J.W.Anthony, R.A.Bideaux, K.W.Bladh, and M.C.Nichols, *Handbook of Mineralogy Vol.1.* (California, Mineral Data Publishing, 1995), 458 p.
38. T.Suzuki, H.Yoshinaga, and S.Takeuchi, *Dislocation Dynamics and Plasticity* (Moscow: Mir, 1989), p. 78 – 85.
39. R.L.Fleischer, Substitutional Solution Hardening, *Acta Met.* 11(3), 203 – 209 (1963).
40. R.A.Labusch, Statistical Theory of Solid Solution Hardening in Concentrated Solutions, *J. Appl. Phys.* 39(9), 4144 – 4151 (1968).
41. B.I.Shklovskii and A.L.Efros, *Electronic Properties of Doped Semiconductors* (New York: Springer-Verlag, 1984), 388 p.
42. D.Stauffer, A.Aharony, *Introduction to Percolation Theory* (London/Washington DC, Taylor & Francis, 1992), p.15 – 88.
43. F.A.Kroger, On the Relation between Non-Stoichiometry and the Formation of Donor and Acceptor Centres in Compounds, *J. Phys. Chem. Solids* 7, 276 – 278 (1958).
44. E.I.Rogacheva, The Specificity of Structure and Electrical Behavior of Multinary Solid Solutions Formed by Chemical Compounds, *Physica Status Solidi C* 6(5), 1307 – 1311 (2009).

Надійшла до редакції 16.11.2016