

Рогачева Е.И.<sup>1</sup>, Водорез О.С.<sup>1</sup>, Нащекина О.Н.<sup>1</sup>, Дресслхаус М.С.<sup>2</sup>

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

<sup>2</sup>Массачусетский технологический институт, Кембридж, США

## ОСОБЕННОСТИ КОНЦЕНТРАЦИОННЫХ ЗАВИСИМОСТЕЙ ТЕПЛОПРОВОДНОСТИ В ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ ТВЕРДЫХ РАСТВОРАХ $(PbTe)_{1-x}(Bi_2Te_3)_x$

Для полупроводниковых твердых растворов  $(PbTe)_{1-x}(Bi_2Te_3)_x$  получены температурные ( $T = 250 - 670$  К) и концентрационные ( $x = 0 - 0.07$ ) зависимости общей  $\lambda$  и решеточной  $\lambda_p$  теплопроводностей. Установлено, что в исследуемом интервале составов зависимости  $\lambda(x)$ ,  $\lambda_p(x)$  и  $\beta(x)$  (где  $\beta$  – степенной коэффициент в зависимости  $\lambda_p \sim T^\beta$ ) имеют немонотонный характер. При общей тенденции к уменьшению с увеличением  $x$  все три характеристики –  $\lambda$ ,  $\lambda_p$  и  $\beta$  – обнаруживают максимумы при  $x = 0.005$ ,  $0.015$  и  $x = 0.03$ . Осциллирующий характер этих зависимостей связывается с изменениями в процессах теплопереноса и механизмах рассеяния фононов при переходе от разбавленных к концентрированным и ассоциированным твердым растворам, с переходами, связанными с процессами пространственного упорядочения. На основе экспериментальных данных и на основе теоретических расчетов с использованием теории Клеменса произведена оценка эффективного сечения рассеяния фононов  $\sigma_s$  примесными атомами. Среднее значение  $\sigma_s$  в пределах области гомогенности  $PbTe$  ( $x = 0 - 0.05$ ), определенное экспериментально, совпадает с теоретически рассчитанным значением. Однако в области разбавленных твердых растворов ( $x < 0.005$ ), значение  $\sigma_s$  значительно превышает среднее значение  $\sigma_s$ . Показано, что длительное старение уменьшает  $\lambda$  на  $\sim 15$  %.

**Ключевые слова:** твердые растворы  $(PbTe)_{1-x}(Bi_2Te_3)_x$ , теплопроводность, изотермы, концентрационные аномалии, перколяция, самоорганизация, критические явления.

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  $\lambda_p$  thermal conductivities were obtained. It was established that the dependences  $\lambda(x)$ ,  $\lambda_p(x)$  and  $\beta(x)$  (where  $\beta$  is the exponent in the  $\lambda_p \sim T^\beta$  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  $\lambda$ ,  $\lambda_p$ , and  $\beta$  exhibit maxima at  $x = 0.005$ ,  $0.015$  and  $x = 0.03$ . The oscillatory character of these dependences is attributed 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

## Введение

Традиционный метод увеличения безразмерной величины термоэлектрической (ТЭ) добротности  $ZT$  ( $ZT = S^2 \sigma T / \lambda$ , где  $S$  – коэффициент Зеебека,  $\sigma$  – электропроводность,  $\lambda$  – теплопроводность и  $T$  – абсолютная температура) полупроводниковых соединений – образование твердых растворов для уменьшения решеточной теплопроводности и последующее их легирование для получения оптимальной концентрации носителей заряда [1, 2]. Обычно предполагается, что в области твердых растворов физические свойства материалов изменяются монотонно и что при легировании решеточные свойства, в том числе и решеточная теплопроводность  $\lambda_p$ , практически не изменяются. Однако в ряде твердых растворов на основе полупроводниковых соединений IV-VI в области малых концентраций примеси (менее  $\sim 1$  ат. %), нами были обнаружены концентрационные аномалии механических, гальваномагнитных и термоэлектрических свойств (см., например, [3-7]), наличие которых связывалось с критическими явлениями, сопровождающими переход к примесному континууму [7, 8]. Кроме того, в некоторых концентрированных твердых растворах [9] нами наблюдался осциллирующий характер зависимостей состав-свойство, который мы связывали с процессами упорядочения, имеющими место, когда взаимодействие между примесными атомами начинает вносить заметный вклад в свободную энергию кристалла. Обнаружение таких концентрационных аномалий должно учитываться при разработке ТЭ материалов и их наличие стимулирует дальнейшие детальные исследования в этом направлении.

Соединения IV-VI и твердые растворы на их основе относятся к числу лучших среднетемпературных ТЭ материалов, которые в настоящее время широко используются для получения энергии [1, 2]. Твердые растворы на основе  $PbTe$  в системе  $Pb - Bi - Te$  привлекают особое внимание в течение долгого времени в связи с тем, что, во-первых,  $Bi$  относится к числу основных донорных примесей в  $PbTe$  для управления концентрацией электронов и получения максимальных значений  $ZT$ , и, во-вторых, имеется информация о значительном уменьшении  $\lambda$  при введении  $Bi$  в  $PbTe$  [1, 2, 10].

$Bi$  может вводиться в  $PbTe$  различными способами: можно, например, вводить элементарный  $Bi$  [11, 12], соединения  $BiTe$  [13, 14],  $Bi_2Te_3$  [14-22] и т.д. Во всех случаях при введении  $Bi$  в стехиометрический  $p-PbTe$  имеет место инверсия знака проводимости при концентрации  $Bi$  менее 0.1 ат.%. В большинстве работ изучались твердые растворы на основе  $PbTe$  вдоль квазибинарного разреза  $(PbTe)_{1-x}(Bi_2Te_3)_x$  в тройной системе  $Pb - Bi - Te$  [14-22] (краткие обзоры этих работ даны в [21, 22]).

Недавно мы представили результаты [21, 22] наших детальных исследований при комнатной температуре зависимостей от состава ширины рентгеновских линий, микротвердости  $H$ ,  $\sigma$ ,  $S$ , коэффициента Холла  $R_H$  и подвижности носителей заряда  $\mu$  в твердых растворах  $(PbTe)_{1-x}(Bi_2Te_3)_x$  в концентрационном интервале  $x = 0 - 0.06$ , соответствующем интервалу образования твердых растворов на основе  $PbTe$ . Согласно [21, 22], концентрационные зависимости свойств обнаруживают немонотонный характер, что необычно для твердых растворов и указывает на качественные изменения в дефектной подсистеме, происходящие при увеличении концентрации  $Bi_2Te_3$ . Наблюдаемые особенности связывались с переходом от разбавленных к концентрированным, а затем к ассоциированным твердым растворам, а также с идущими процессами упорядочения [21, 22].

Влияние малых концентраций  $Bi_2Te_3$  на теплопроводность  $PbTe$  исследовалось в [16-18]. Авторы [16, 17], исследовавшие концентрационный интервал  $x = 0.002 - 0.0085$  в системе

$(PbTe)_{1-x}(Bi_2Te_3)_x$ , показали, что при комнатной температуре, с ростом  $x$  монотонно увеличивается электронная составляющая  $\lambda_e$  общей теплопроводности,  $\lambda_p$  уменьшается, а  $\lambda$  практически не изменяется. Почти аналогичные результаты относительно как поведения концентрационных зависимостей  $\lambda$ ,  $\lambda_e$  и  $\lambda_p$ , так и значений теплопроводности были получены в [18], где был исследован еще более узкий концентрационный интервал в окрестности  $PbTe$  ( $x = 0 - 0.13$ ). Подобно [17], никаких концентрационных аномалий авторы не наблюдали и все сплавы, включая исходное соединение  $PbTe$ , обнаруживали  $n$ -тип проводимости.

Цель настоящей работы – изучение теплопроводности твердых растворов  $(PbTe)_{1-x}(Bi_2Te_3)_x$  в концентрационном интервале  $x = 0 - 0.07$  с целью установления вопроса, будет или не будет наблюдаться немонотонный характер изотерм  $\lambda$  подобно тому, как это наблюдалось для других свойств.

Одним из важных факторов, определяющих эффективность работы ТЭ устройств, является срок их службы. Поэтому представляет интерес изучение влияния старения материала на его теплопроводность, что также исследовалось в настоящей работе.

### Методика эксперимента

Для измерения теплопроводности из поликристаллических сплавов  $(PbTe)_{1-x}(Bi_2Te_3)_x$ , синтезированных по методике, описанной в [21, 22], были приготовлены путем горячего прессования при температуре  $T_p = 650$  К и давлении  $P = 0.4$  ГПа образцы цилиндрической формы высотой 5 мм и диаметром 15 мм. После прессования все образцы были отожжены при 720 К в течение 200 часов. Химический состав и гомогенность образцов контролировали методами электронно-зондового микроанализа и рентгеновской спектроскопии с использованием сканирующего электронного микроскопа. Было показано, что химические составы образцов соответствовали заданным с точностью не менее 5 % и степень однородности образцов была удовлетворительной. Кроме того, мы исследовали прессованные образцы, приготовленные ранее аналогичным способом и подвергнутые старению при комнатной температуре в течение 25 лет.

Теплопроводность измеряли методом динамического калориметра [23] в режиме монотонного нагрева в температурном интервале 170 – 670 К. Для каждого образца проводили, по крайней мере, три измерения  $\lambda$ . Смещение кривых  $\lambda(T)$  для различных измерений на одном и том же образце (в результате возможной неидентичности установки образца в измерительной ячейке) не превышало ~ 3 %. Точность измерения  $\lambda$  составляла  $\pm 5$  %. Электропроводность  $\sigma$  измеряли методом Ван-дер Пау с точностью не ниже ~ 5 %. Решеточную составляющую  $\lambda_p$  выделяли из общей теплопроводности  $\lambda$  путем вычитания электронной составляющей  $\lambda_e$ , определяемой с использованием закона Видемана-Франца  $\lambda_e = L\sigma T$ , где  $L$  – число Лоренца ( $L = (\pi^2/3) (k/e)^2 \approx 2.47 \cdot 10^{-8}$  Вт Ом К<sup>-2</sup>).

### Результаты и их обсуждение

На рис. 1 (а) представлены температурные зависимости общей теплопроводности свежеприготовленных образцов  $(PbTe)_{1-x}(Bi_2Te_3)_x$  различного состава. Все кривые имеют аналогичный характер: с ростом температуры до ~ 450 – 500 К  $\lambda$  уменьшается, но при дальнейшем увеличении температуры  $\lambda$  начинает возрастать.

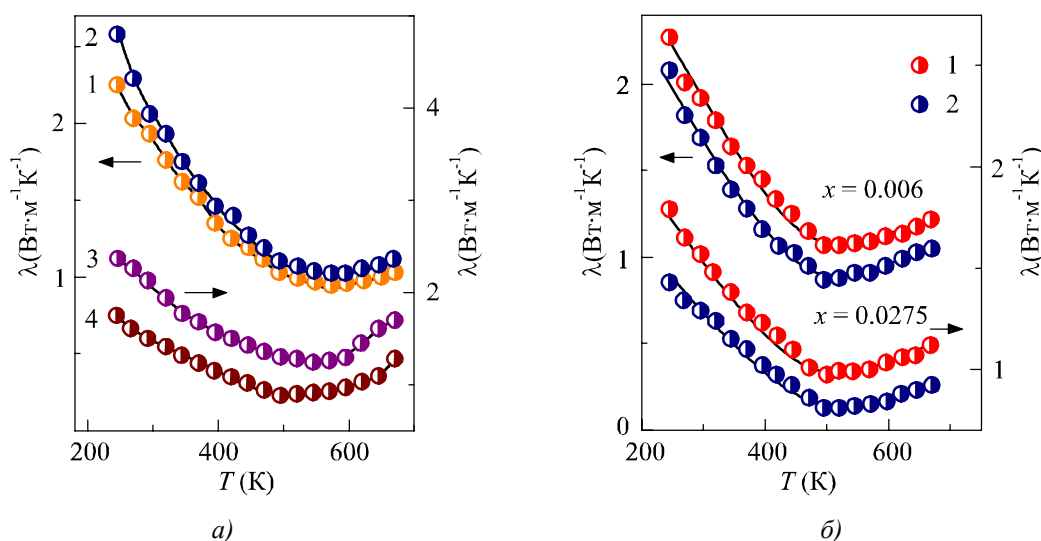


Рис. 1. Температурные зависимости общей теплопроводности  $\lambda$  твердых растворов  $(PbTe)_{1-x}(Bi_2Te_3)_x$ .  
 а – свежеприготовленные образцы, 1 –  $PbTe$  ( $x = 0$ ); 2 –  $x = 0.0035$ ; 3 –  $x = 0.01$ ; 4 –  $x = 0.025$ ;  
 б – свежеприготовленные образцы (1) и образцы после старения (2).

Известно, что теплота в полупроводниках может передаваться колебаниями кристаллической решетки, электронным газом, электромагнитным излучением, а также биполярной диффузией носителей заряда; поэтому уравнение для расчета общей теплопроводности  $\lambda$  должно включать решеточную  $\lambda_p$ , электронную  $\lambda_e$ , фотонную  $\lambda_{ph}$  и биполярную  $\lambda_b$  компоненты [24-26]:

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

Учитывая, что для  $PbTe$  коэффициент оптического поглощения  $\alpha$  достаточно высок ( $\alpha \sim 200 \text{ см}^{-1}$  [26]), тепловым потоком за счет электромагнитного излучения можно пренебречь. Действительно, оценка  $\lambda_{ph}$  с использованием формулы:  $\lambda_{ph} = 16 n^2 \sigma_0 T^3/3 \alpha$ , где  $n$  – показатель преломления,  $\sigma_0$  – постоянная Стефана-Больцмана,  $\alpha$  – коэффициент поглощения и  $T$  – абсолютная температура, показывает, что во всем температурном интервале вклад  $\lambda_{ph}$  от фотонов в  $\lambda$  не превышает  $\sim 0.5\%$ . Рост  $\lambda$ , наблюдаемый при температурах выше  $\sim 450 \text{ K}$ , может быть объяснен, подобно  $PbTe$ , появлением биполярной диффузии носителей заряда, вызванной появлением собственной проводимости [26]. Ниже  $\sim 450 \text{ K}$  биполярная составляющая практически не вносит вклада и можно считать, что величина  $\lambda$  определяется главным образом  $\lambda_p$  и  $\lambda_e$ .

На рис. 1 (б) для сравнения представлены зависимости  $\lambda(T)$  для свежеприготовленных образцов и образцов, старевших в течение 25 лет при комнатной температуре ( $x = 0.006$  и  $x = 0.0275$ ). Можно видеть, что обе кривые имеют аналогичный характер (идут практически параллельно), но после старения значения  $\lambda$  уменьшаются в среднем на  $\sim 15\%$ .

На основе зависимостей  $\lambda(T)$  для свежеприготовленных образцов были построены изотермы  $\lambda$  в температурном интервале 250 – 470 K (рис. 2). Видно, что при общей тенденции к уменьшению  $\lambda$  с увеличением  $x$ , эти зависимости имеют сложный осциллирующий характер. При  $x > 0.05$   $\lambda$  не зависит от концентрации  $x$ , что объясняется достижением границы области растворимости  $Bi_2Te_3$  в  $PbTe$  и переходом в двухфазную область [21, 22].

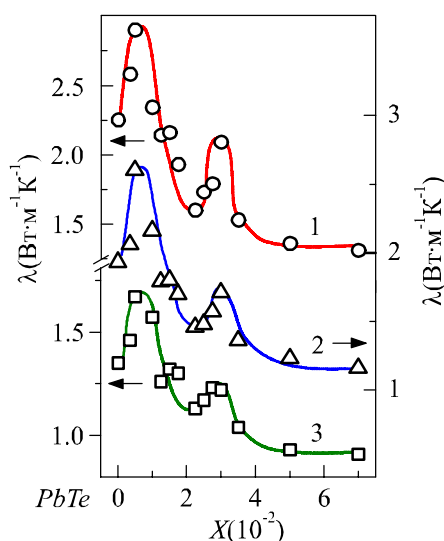


Рис. 2. Изотермы общей теплопроводности  $\lambda$  твердых растворов  $(PbTe)_{1-x}(Bi_2Te_3)_x$  при различных температурах 1 – 250 К; 2 – 300 К; 3 – 450 К.

На рис. 3 (а) приведены зависимости решеточной теплопроводности  $\lambda_p$  при комнатной температуре от состава. Подобно общей теплопроводности,  $\lambda_p$  обнаруживает общую тенденцию к уменьшению с ростом концентрации  $Bi_2Te_3$  (на рис. 3 (а) монотонная компонента в зависимости  $\lambda_p(x)$  показана пунктирной линией), но в то же время на кривой  $\lambda_p(x)$  наблюдаются три отчетливых максимума вблизи составов  $x = 0.005, 0.015$  и  $0.03$ . Таким образом, полученные в настоящей работе экспериментальные результаты свидетельствуют о том, что зависимость  $\lambda_p(x)$  обнаруживает сложный характер, который может рассматриваться как наложение монотонной и осциллирующей составляющих. Наличие трех максимумов на этой зависимости показывает, что при определенных составах твердого раствора фононное рассеяние уменьшается и скорость распространения элементарных возбуждений увеличивается.

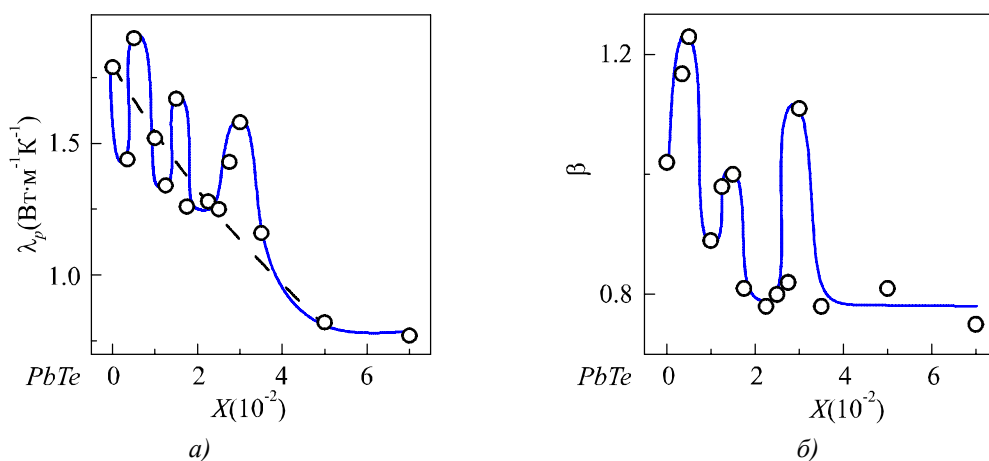


Рис. 3. Зависимость решеточной теплопроводности  $\lambda_p$  (а) и степенного коэффициента  $\beta$  в температурной зависимости  $\lambda_p$  (б) от состава  $x$  твердого раствора  $(PbTe)_{1-x}(Bi_2Te_3)_x$ .

Известно [24-26], что при температурах выше температуры Дебая  $\Theta$  (для  $PbTe$   $\Theta = 130$  К [27]) длина свободного пробега фононов ограничивается главным образом трех-фононными взаимодействиями и взаимодействием фононов с дефектами кристаллической решетки. В этом случае, в соответствии с теорией теплопроводности Дебая-Пайерлса, при температурах вблизи

и выше  $\Theta$  решеточная теплопроводность уменьшается обратно пропорционально температуре:  $\lambda_p \sim 1/T$ .

Интересно выяснить, будет ли такая зависимость наблюдаться для твердых растворов  $(PbTe)_{1-x}(Bi_2Te_3)_x$ . Предполагая степенной характер температурной зависимости  $\lambda_p$  ( $\lambda_p \sim T^{-\beta}$ ), мы оценили степенной коэффициент  $\beta$  для сплавов различного состава в температурном интервале 250 – 450 К, где вклад биполярной диффузии незначителен и им можно пренебречь. На рис. 3 (б) показана полученная зависимость  $\beta$ . Можно видеть, что  $\beta = 1 \pm 0.02$  только для  $PbTe$  (что находится в хорошем соответствии с теорией Дебая-Пайерлса и экспериментальными результатами, полученными другими авторами для  $PbTe$  [26, 27]). Однако введение  $Bi_2Te_3$  в  $PbTe$  приводит к сложной осциллирующей зависимости  $\beta(x)$  с максимумами вблизи  $x = 0.005$ ,  $0.015$  и  $0.03$ . Наиболее выраженные максимумы соответствуют  $x = 0.005$  и  $x = 0.03$ . Изменение степенного коэффициента  $\beta$  в твердых растворах  $(PbTe)_{1-x}(Bi_2Te_3)_x$  при изменении  $x$  и экстремальный характер зависимости  $\beta(x)$  указывают на изменение в процессах теплопереноса и рассеяния фононов при определенных составах  $x$ .

Согласно общепринятым представлениям физико-химического анализа, зависимости «свойство – состав» в твердых растворах представляют собой монотонные кривые. В квазихимическом приближении предполагается, что энергия взаимодействия между атомами не зависит от концентрации твердого раствора. В рамках этих представлений логично предположить, что в пределах твердого раствора  $\lambda_p$  будет уменьшаться вследствие увеличения рассеяния фононов примесными атомами [24-26]. Поэтому наблюдаемое сложное поведение изотерм  $\lambda$ ,  $\lambda_p$  и  $\beta$  требует объяснения.

Согласно развиваемым нами представлениям [7, 8], в любом твердом растворе, независимо от природы межчастичных взаимодействий, достижение порога перколяции  $x_c$  соответствует образованию примесного континуума и должно сопровождаться критическими явлениями – аномалиями на концентрационных зависимостях физических свойств. Эта концентрация, соответствующая порогу перколяции  $x_c$ , может рассматриваться как граница, разделяющая разбавленные и концентрированные твердые растворы.

В соответствии с этими представлениями аномальный рост  $\lambda_p$  в концентрационном интервале  $x = 0.0035 - 0.005$  может быть приписан критическим явлениям, сопровождающим переход перколяционного типа, имеющий место в примесной подсистеме кристалла, когда концентрация примеси достигает порога перколяции [28, 29]. При малых концентрациях примеси, когда расстояние между примесными атомами велико и деформационные поля ближайших соседних примесных атомов не перекрываются, примесные атомы вносят аддитивный вклад в тепловое сопротивление ( $1/\lambda_p$ ), увеличивая  $1/\lambda_p$ , то есть уменьшая  $\lambda_p$ . Когда концентрация примеси возрастает, важным фактором становится перекрытие упругих полей соседних атомов, приводящее к частичной компенсации упругих напряжений, создаваемых примесными атомами, и определяющее осциллирующее поведение теплопроводности в области малых значений  $x$ . При достижении порога перколяции образуется «бесконечный кластер» – цепочка из взаимодействующих примесных атомов, пронизывающая весь кристалл. При дальнейшем увеличении  $x$  плотность «бесконечного кластера» увеличивается в достаточно узком концентрационном интервале и после этого можно говорить об образовании примесного континуума. Перколяционный переход аналогичен фазовому переходу второго рода, который сопровождается критическими явлениями [28, 29]. Увеличение  $\lambda_p$  связывается нами с процессами компенсации упругих напряжений, которые приобретают коллективный характер,

облегчая распространение фононов и уменьшая их рассеяние. После того, как процесс компенсации упругих напряжений охватывает весь объем кристалла, этот весь объем становится заполненным примесной жидкостью. Дальнейшее введение примесных атомов приводит к новым искажениям решетки и, следовательно, к снижению значений  $\lambda_p$ . Принимая во внимание резкое увеличение  $\lambda_p$  вблизи  $x = 0.0035$ , не следует исключать возможность упорядочения примесных атомов при достижении порога перколяции.

После перехода от разбавленных к концентрированным твердым растворам (вблизи  $x = 0.0035$ ), когда все примесные атомы оказываются связанными, становятся возможными процессы самоорганизации. Наблюдаемое увеличение  $\lambda_p$  в концентрационных интервалах  $x = 0.0125 - 0.015$  и  $x = 0.025 - 0.03$  подтверждает, что такие процессы самоорганизации имеют место, и с наибольшей вероятностью они вызываются возможным ближним упорядочением, то есть образованием групп атомов (кластеров) в макроскопически однородном растворе в результате взаимодействия атомов не только с их ближайшими соседями, но также с соседями в следующих координационных сферах. Кроме ближнего упорядочения общего типа, которое имеется в любом твердом растворе и связано с различием энергий взаимодействия различных атомов, возможно ближнее упорядочение, связанное с проявлением химического взаимодействия в твердом растворе. Введение примесной добавки в форме стабильного химического соединения (в нашем случае соединения  $Bi_2Te_3$ ) с кристаллической структурой, отличной от структуры матрицы (в нашем случае –  $PbTe$ ), стимулирует образование областей с ближним упорядочением (комплексов) и химических связей, соответствующих составу этого соединения. В [30] на основе анализа экспериментальных данных по концентрационным зависимостям различных физических свойств и результатам теоретических расчетов с использованием феноменологического метода кластерных компонентов было показано, что в твердом растворе, образуемом стабильными соединениями, химическое взаимодействие между атомами примеси и матрицы приводит к образованию нейтральных химических комплексов и микрогетерогенной структуре твердого раствора. Физико-химические свойства раствора зависят от типа нейтральных комплексов, образующихся в твердом растворе.

Осциллирующий характер зависимостей  $\lambda$ ,  $\lambda_p$  и  $\beta$  от состава, наблюдаемый в настоящей работе, может указывать на изменение типа кластеров при изменении состава твердого раствора, то есть на изменение атомных конфигураций, соответствующих минимуму потенциальной энергии.

Если концентрация комплексов так высока, что образуются перколяционные каналы, связывающие комплексы и пронизывающие весь кристалл, и если кристаллическая структура комплексов отлична от кристаллической структуры матрицы, то, используя приближение перколяционной теории, можно говорить о еще одном пороге перколяции  $x_k$ .

Аномальное увеличение  $\lambda_p$  в окрестности состава  $x = 0.03$ , также как и ранее наблюдаемые нами особенности на изотермах других свойств вблизи указанного состава [21, 22] (увеличение электропроводности и подвижности носителей заряда, постоянство ширины рентгеновских линий  $B$  для свежеприготовленных образцов и резкое уменьшение  $B$  после длительного старения и т.д.), позволяют предположить, что наблюдаемые эффекты связаны с образованием перколяционных каналов, связывающих не отдельные примесные атомы, а ассоциаты примесных атомов (то есть молекулы или кластеры молекул) и достижением порога перколяции  $x_k$ . С наибольшей вероятностью состав таких ассоциатов соответствует составу фазы, выделяющейся при достижении предела растворимости ( $Bi_2Te_3$

или тройного соединения  $PbBi_2Te_4$ ). Уменьшение  $B$  при  $x = 0.03$  почти до значения  $B$  в исходном соединении  $PbTe$  после длительного старения указывает на высокую степень локального упорядочения и позволяет предположить, что после образования «бесконечного кластера» ближнее упорядочение (образование молекулярных комплексов) сопровождается дальнейшим упорядочением молекулярных комплексов в пределах твердого раствора [21, 22].

По концентрационной зависимости  $\lambda_p$  в пределах  $x = 0 - 0.0035$ , то есть в пределах разбавленного твердого раствора на основе  $PbTe$ , было рассчитано эффективное сечение рассеяния фононов  $\sigma_s$  примесными атомами  $Bi$  с использованием формулы Иоффе [31]:

$$\frac{\lambda_{p_0}}{\lambda_p} = 1 + \Phi \cdot \frac{N}{N_0} \cdot \frac{l_0}{d}, \quad (2)$$

где  $\lambda_{p_0}$  и  $\lambda_p$  – решеточная теплопроводность кристалла без примесей и с примесями, соответственно,  $N_0$  и  $N$  – общее число всех атомов и число примесных атомов в единице объема, соответственно,  $d$  – расстояние между примесными атомами,  $l_0$  – средняя длина свободного пробега фононов, которая входит в уравнение для расчета решеточной теплопроводности  $\lambda_{p_0}$  нелегированного кристалла:

$$\lambda_{p_0} = (1/3)l_0C_vV_g, \quad (3)$$

где  $C_v$  – теплоемкость единицы объема,  $V_g$  – средняя групповая скорость фононов и  $\Phi$  – безразмерный коэффициент, входящий в уравнение  $\sigma_s = \Phi d^2$ . Из уравнения (2) можно легко определить  $\Phi$  и  $\sigma_s$ .

Однако возникает трудность, связанная с тем, что в уравнение (3) входит групповая скорость фононов  $V_g$ , а не фазовая скорость звука  $V_p$ . Последняя может быть относительно легко определена экспериментально, но различие между двумя скоростями  $V_g$  и  $V_p$  может быть весьма значительным. Например, расчет, проведенный в работе [33] для  $PbTe$ , показал, что  $V_g = V_p/3$ . Теоретический расчет групповой скорости фононов  $V_g$  с анализом частотной зависимости для двух ветвей был выполнен и в некоторых других работах, например, в [34, 35], где авторы использовали моделирование, основанное на рассмотрении из первых принципов динамики ангармонической решетки. Групповая скорость усреднялась для поперечной и продольной акустических ветвей, будучи функцией частоты. Были получены очень низкие значения групповой скорости для длинноволновых поперечных акустических фононов вдоль направления [100]. Вот почему, если при расчете  $\Phi$  использовать среднюю скорость звука, будет вводиться ошибка и чтобы откорректировать результат, следует умножить полученное таким образом значение  $\Phi$  на величину  $\alpha = V_g/V_p$  [36].

Так как в настоящее время величина групповой скорости  $PbTe$  не известна, при расчете  $\Phi$  нами вместо  $V_g$  использовалось среднее значение фазовой скорости звука, которое, в свою очередь, вычислялось как  $V_p = (V_l + 2 V_t)/3 = (3000 + 2 \cdot 2430)/3 = 2620$  м/с, где  $V_l$  и  $V_t$  – продольная и поперечная составляющие скорости звука  $PbTe$  соответственно [26].

Следует также отметить, что численные значения  $\sigma_s$  и  $\Phi$ , полученные таким образом, существенно зависят от интервала концентраций  $Bi$ , для которых эти значения определяются, так как зависимость  $\lambda_p$  – нелинейна. Из приведенного выше обсуждения следует, что сравнение вычисленных значений  $\Phi$  с литературными данными возможно только в том случае, если берется один и тот же концентрационный интервал и одни и те же значения групповой скорости фононов используются при вычислениях.



Подставляя значения  $\lambda_{p0}$ ,  $\lambda_p$ ,  $N$ ,  $N_0$ ,  $C_v$  [25] и  $V_g$  в уравнение (2), мы получаем, что для концентрационного интервала  $x = 0 - 0.05$   $\Phi = 4.9$  и  $\sigma_s = 4.9 d^2$  при 300 К (таблица 1). Эти значения  $\Phi$  и  $\sigma_s$  соответствуют падению  $\lambda_p$  в пределах всей области гомогенности ( $x = 0 - 0.05$ ). Если мы рассмотрим интервал  $x = 0 - 0.0035$ , то есть область первоначального падения  $\lambda_p$ , то получим значительно более высокие значения:  $\Phi = 13$  и  $\sigma_s = 13 d^2$ , что указывает на резкое увеличение рассеяния фононов при введении первых порций примесных атомов. Это может быть объяснено тем, что введение первых порций примесных атомов приводит к резкому росту конфигурационной энтропии, увеличивая вероятность делокализации примесных атомов относительно основных структурных позиций, в частности, вероятность внедрения примесных атомов в междоузлия кристаллической решетки. Первые порции примеси вводятся в *PbTe* не как нейтральное соединение  $Bi_2Te_3$ , а как отдельные атомы *Bi* и *Te*, которые с большой вероятностью занимают междоузлия в кристаллической решетке *PbTe*.

Согласно теории Клеменса [37, 38], рассеяние фононов точечными дефектами может рассматриваться как комбинированный эффект рассеяния, определяемый различием масс  $\Delta M/M$ , изменением силовых констант (модуля упругости) на месте дефекта  $\Delta G/G$  и упругими напряжениями, вызванными растяжением или сжатием решетки вокруг дефекта в результате различия эффективных размеров замещаемого атома (иона) и замещающего дефекта  $\Delta R/R$ . Согласно Клеменсу [37, 38], полное сечение рассеяния:

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

где  $\omega$  – частота (мы полагаем, что  $\omega$  – это дебаевская частота:  $\omega = \omega_D = k\Theta_D/\hbar$ ),  $V_g$  – групповая скорость фононов,  $M$  – молярная масса,  $G$  – модуль упругости,  $\gamma$  – постоянная Грюнаизена,  $R$  – ионный радиус и  $V_o$  – объем, приходящийся на один атом. Принимая  $\Theta_D = 130$  К [27],  $\gamma = 2$  [35],  $b = 14.2$  [35],  $V_g = (V_1 + 2 V_2)/3 = 2620$  м/с [28], получаем  $\sigma_s = 5.9 d^2$ , т.е.  $\Phi = 5.9$  (Таблица 1).

Таблица 1

Сечение рассеяния фононов  $\sigma_s$  и безразмерный множитель  $\Phi$   
 для  $(PbTe)_{1-x}(Bi_2Te_3)_x$  сплавов

Концентрационный интервал, $x$	$\sigma_s (10^{-20} \text{ м}^2)$		$\Phi$	
	Эксперимент	Теория	Эксперимент	Теория
0 – 0.0035	135	61.4	13	5.9
0 – 0.05	51	61.4	4.9	5.9

Из таблицы 1 видно, что максимальное рассеяние фононов имеет место в области самых малых концентраций примеси, т.е. в области наиболее разбавленных твердых растворов, когда кристалл имеет наиболее широкий ассортимент дефектов, что стимулируется резким ростом конфигурационной энтропии. Из таблицы 1 видно также, что результаты теоретических расчетов хорошо согласуются с экспериментальными данными, если рассматривается концентрационный интервал, соответствующий всей области гомогенности ( $x = 0 - 0.05$ ) и не учитываются области  $x$ , для которых наблюдаются концентрационные аномалии (пунктирная линия на рис. 3 (а)). Этот факт нетрудно объяснить, если учесть, что формула (4) предполагает простое катионное или анионное замещение [37, 38] и не принимает во внимание существование дефектов иного типа, кроме дефектов замещения, например, междоузельных атомов.

## Заключение

1. На изотермах решеточной теплопроводности  $\lambda_p$  твердых растворов  $(PbTe)_{1-x}(Bi_2Te_3)_x$  ( $x = 0 - 0.07$ ) при общей тенденции к уменьшению  $\lambda_p$  с ростом  $x$  (монотонная составляющая зависимости  $\lambda_p(x)$ ) обнаружены три максимума вблизи  $x = 0.005$ ,  $0.015$  и  $0.03$ . Существование первого максимума при  $x = 0.005$  связывается с критическими явлениями, сопровождающими переход перколяционного типа к примесному континууму, когда возмущение кристаллической решетки становится делокализованным. Переход сопровождается частичной компенсацией напряжений в кристаллической решетке и увеличением скорости распространения фононов. Второй максимум при  $x = 0.015$  связывается с образованием промежуточной структуры с ближним упорядочением и третий максимум – с образованием перколяционных каналов через нейтральные химические комплексы, которые образуются в твердом растворе на стадии, предшествующей выделению включений второй фазы, когда достигается предел растворимости. В последнем случае достижение порога перколяции сопровождается процессами упорядочения, наличие которых подтверждается нашими более ранними исследованиями [21], в частности, резким уменьшением ширины рентгеновских линий вблизи  $x = 0.03$  почти до значения ширины линий  $PbTe$  после длительного старения. В настоящей работе показано также, что длительное старение твердых растворов  $(PbTe)_{1-x}(Bi_2Te_3)_x$  приводит к незначительному снижению  $\lambda$ . Изучение температурных зависимостей теплопроводности показало, что наблюдаются также три максимума на зависимости от состава степенного коэффициента  $\beta$  в зависимостях  $\lambda(T)$ , соответствующих тем же значениям состава твердого раствора. Изменения  $\beta$  с составом  $x$  также свидетельствуют о качественных изменениях в процессах теплопереноса и механизмах рассеяния фононов при изменении состава твердого раствора.

2. Произведена оценка эффективного сечения рассеяния фононов  $\sigma_s$  примесными атомами  $Bi$  на основе экспериментальных данных с использованием формулы Иоффе и на основе теоретических расчетов в рамках теории Клеменса. Установлено, что среднее значение  $\sigma_s$  ( $\sigma_s = 4.9 d^2$ ) во всем интервале области гомогенности  $PbTe$  ( $x = 0 - 0.05$ ), определенное экспериментально с использованием монотонной составляющей зависимости  $\lambda_p(x)$ , хорошо соответствует результатам теоретического расчета. Значительный рост значения  $\sigma_s$  ( $\sigma_s = 13 d^2$ ), наблюдаемый в области сильно разбавленных твердых растворов ( $x = 0 - 0.0035$ ) связывается с резким ростом конфигурационной энтропии и увеличением ассортимента возможных структурных дефектов.

3. Наблюдение концентрационных аномалий является дополнительным подтверждением нашей идеи о существовании перехода перколяционного типа в любом твердом растворе в области очень малых концентраций примеси и немонотонного характера изотерм различных свойств в области концентрированных твердых растворов. Из полученных результатов следует, что при интерпретации и прогнозировании свойств (например, теплопроводности) твердых растворов и легированных полупроводников необходимо принимать во внимание существование концентрационных аномалий, связанных с взаимодействием примесных атомов как между собой, так и с атомами матрицы.

Авторы благодарят Шуанг Танга за полезные и плодотворные дискуссии, а также Др. Л.Д. Иванову и Ю. Гранаткину за помощь в измерении теплопроводности. Работа поддерживалась Украинским Фондом Фундаментальных Исследований. (грант № UU 42/006 2011), Фондом Гражданских Исследований и Развития США (грант № UKP2-7074-KK-12), а также Национальным Научным Фондом США (грант № NSF/DMR-1107339).

## Литература

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  $Pb_{1-x}Mn_xTe$  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. Рогачева Е.И. Перколяционные эффекты и термоэлектрическое материаловедение / Е.И. Рогачева // Термоэлектричество. – 2007. – № 2. – С. 64 – 76.
8. E.I. Rogacheva, Critical phenomena in heavily-doped semiconducting compounds, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 32 S, p. 775 – 777 (1993).
9. Рогачева Е.И., Водорез О.С. Особенности концентрационных зависимостей структурных и термоэлектрических свойств в твердых растворах  $PbTe-PbSe$  / Е.И. Рогачева, О.С. Водорез // Термоэлектричество. – 2013. – № 2. – С. 66 – 79.
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. Рогачева Е.И., Любченко С.Г. Термоэлектрические и механические свойства теллурида свинца, легированного висмутом / Е.И. Рогачева, С.Г. Любченко // Термоэлектричество. – 2005. – № 3. – С. 23 – 30.
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., Захарюгина Г.Ф., Коломоец Л.А., Термоэлектрические свойства твердых растворов  $PbTe-Bi_2Te_3$  и  $PbSe-Bi_2Se_3$  / Б.А. Ефимова, Г.Ф. Захарюгина, Л.А. Коломоец // Изв. АН СССР. Неорганические материалы. – 1968. – 4. – С. 32 – 36.
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  $PbTe-Bi_2Te_3$  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  $PbTe-Bi_2Te_3$  composites, *J. Electr. Mater.*, 40, p. 1010 – 1014 (2010).
21. E.I. Rogacheva, O.S. Vodorez, V.I. Pinegin, O.N. Nashchekina, Evidence for self-organization processes in  $PbTe-Bi_2Te_3$  semiconductor solid solutions, *J. Materials Research*, 26, p. 1627 – 1633 (2011).
  22. E.I. Rogacheva, O.S. Vodorez, O.N. Nashchekina, Oscillations of transport properties in  $PbTe-Bi_2Te_3$  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*. – М.: 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.
  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).

Поступила в редакцию 24.07.2014.