

Рогачева Е.И., Мартынова К.В., Бондаренко А.С.

Национальный технический университет «Харьковский политехнический институт»,
ул. Кирпичева, 2, 61002, Харьков, Украина

ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ И МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ $(Bi_{1-x}Sb_x)_2Te_3$ ($x = 0 - 0.07$)

Исследованы зависимости термоэлектрических свойств и микротвердости от состава поликристаллических полупроводниковых твердых растворов $(Bi_{1-x}Sb_x)_2Te_3$ в интервале концентраций $x = 0 - 0.07$ при комнатной температуре. Обнаружен резкий рост микротвердости при одновременном снижении коэффициента Холла, коэффициента Зеебека и электропроводности при увеличении содержания сурьмы до $x = 0.005 - 0.01$, после чего при дальнейшем возрастании x до $x = 0.01 - 0.015$ характер зависимостей изменяется на обратный. Наблюдаемый эффект связывается с высокой степенью разупорядочения кристаллической решетки при введении первых порций примеси и последующими процессами релаксации при образовании перколяционных каналов в примесной подсистеме кристалла. При дальнейшем увеличении x коэффициент Холла и коэффициент Зеебека практически не изменяются с составом, а наблюдаемый при этом более сложный характер зависимости микротвердости и электропроводности от x интерпретируется как проявление процессов ближнего упорядочения в твердом растворе

Ключевые слова: твердый раствор $(Bi_{1-x}Sb_x)_2Te_3$, состав, комнатная температура, термоэлектрические свойства, микротвердость, перколяция

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 $x = 0 - 0.07$ 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.

Введение

Полупроводниковые твердые растворы теллуридов висмута и сурьмы $(Bi_{1-x}Sb_x)_2Te_3$ в настоящее время относятся к числу самых эффективных термоэлектрических (ТЭ) материалов, широко используемых для целей ТЭ охлаждения при температурах вблизи комнатной [1 – 4].

Соединения Bi_2Te_3 и Sb_2Te_3 и непрерывный ряд твердых растворов $(Bi_{1-x}Sb_x)_2Te_3$ между ними кристаллизуются в ромбоэдрической решетке типа тетрадимита, в основе которой лежит девятислойная упаковка из атомов $Bi(Sb)$ и Te , и характеризуются значительной анизотропией свойств. Для описания зонной структуры этих соединений обычно используется шестиэллипсоидная модель изоэнергетической поверхности с центрами эллипсоидов на плоскостях симметрии, которая достаточно хорошо согласуется с экспериментальными данными [1-5]. Максимум на кривых ликвидуса и солидуса вблизи соединения Bi_2Te_3 в системе $Bi-Te$ смещен от стехиометрического состава в сторону избытка Bi и при температуре конгруэнтного плавления соответствует, согласно данным различных авторов, составам: 59.935 ат.% Te [6], 59.95 ат.% Te [7] и 59.8 ат.% Te [8].

Данные различных авторов относительно границ области гомогенности Bi_2Te_3 при высоких температурах (700 – 850 К) достаточно хорошо согласуются между собой: (59.4 – 59.92) – (60.05 – 60.35) ат.% Te [2, 6-9]. Интервал области гомогенности Bi_2Te_3 , в системе $Bi-Te$, определенный в работе [10] для образцов, приготовленных по методике, аналогичной методике, используемой в настоящей работе, соответствовал 59.5 – 61 ат.% Te . Основными типами дефектов в стехиометрических Bi_2Te_3 и Sb_2Te_3 и твердых растворах $(Bi_{1-x}Sb_x)_2Te_3$ являются антиструктурные дефекты Bi_{Te} и Sb_{Te} , образующиеся путем замещения вакансий теллура атомами Bi и Sb [6, 11]. В работе [10] было показано, что при отклонении от стехиометрического состава (60 ат.% Te) как в сторону избытка Bi , так и в сторону избытка Te , наблюдаются рост микротвердости H и электропроводности σ и падение коэффициента Зеебека S и коэффициента Холла R_H , что связывалось авторами [10] с введением в кристалл дефектов нестехиометрии, повышающих концентрацию носителей заряда и уровень напряжений в решетке. Было установлено, что при стехиометрическом составе (60 ат.% Te) и при отклонении от него в сторону избытка Bi проявляется p -тип проводимости.

В последние годы было установлено, что соединения Bi_2Te_3 и Sb_2Te_3 относятся к новому классу объектов физики твердого тела – 3D-топологическим изоляторам, в которых строго ориентированные по спину поверхностные электроны не рассеиваются дефектами и могут двигаться вдоль поверхности объемного материала почти без потери энергии. Благодаря защищенности поверхностных состояний топологические изоляторы перспективны для практических приложений в спинтронике, квантовых компьютерах, термоэлектричестве и других областях [12 – 14]. Поскольку выделить вклад в проводимость поверхностного слоя достаточно сложно, одной из задач является уменьшение вклада в проводимость объемной составляющей, что может быть осуществлено путем легирования материала с целью снижения концентрации носителей заряда. Поэтому работы по исследованию влияния примесей на концентрацию носителей в Bi_2Te_3 и Sb_2Te_3 актуальны.

Исследования ТЭ свойств тройной системы $Bi-Sb-Te$ по разрезу $Bi_2Te_3-Sb_2Te_3$ проводились многими авторами (см., например, [15 – 22]). Однако практически во всех работах образцы изготавливались с большим шагом по концентрации примесного компонента, что не позволяло достаточно детально исследовать характер изменения свойств с составом.

Ранее в большом количестве работ (см., например, [23 – 32]) для ряда полупроводниковых и полуметаллических твердых растворов было обнаружено, что в области малых содержаний примеси (до ~1 ат.%) на зависимостях свойств от состава наблюдались концентрационные аномалии. Авторы этих работ связывали наличие указанных особенностей свойств с тем, что при переходе от разбавленных к концентрированным твердым растворам

имеет место фазовый переход перколяционного типа, сопровождаемый критическими явлениями и имеющий универсальный характер, то есть присущий любым твердым растворам [31, 32]. Поскольку наличие фазового перехода обычно приводит к значительному изменению свойств, очень важно учитывать это явление при разработке эффективных ТЭ материалов, так как один из основных путей модификации свойств ТЭ материалов – это образование твердых растворов и легирование.

При использовании полупроводниковых материалов в ТЭ устройствах, определенные требования предъявляются к механическим свойствам. Легирование с целью повышения ТЭ добротности сопровождается изменением не только термоэлектрических, но и механических свойств и характер этого изменения должен быть известен. Одной из информативных механических характеристик является микротвердость – характеристика прочности материала в условиях сложно-напряженного состояния, возникающего при внедрении индентора [33]. Поскольку между H и другими механическими характеристиками кристалла существует определенная связь, по величине H можно судить о величине упрочнения, не снимая диаграммы растяжение (сжатие) – напряжение.

В связи со сказанным представляло интерес изучение ТЭ и механических свойств в зависимости от состава твердых растворов $(Bi_{1-x}Sb_x)_2Te_3$, приготовленных в идентичных технологических условиях, в области малых содержаний второго компонента. В качестве объекта исследования был выбран твердый раствор $(Bi_{1-x}Sb_x)_2Te_3$ в интервале концентраций $x = 0 \div 0.07$, а в качестве изучаемых свойств – H , R_H , S и σ .

Из результатов, полученных в настоящей работе, следует, что при детальном изучении свойств поликристаллических литых образцов твердых растворов на основе Bi_2Te_3 в системе $(Bi_{1-x}Sb_x)_2Te_3$ обнаруживаются концентрационные аномалии свойств в области малых концентраций вводимого примесного компонента (Sb_2Te_3).

Методика эксперимента

Поликристаллические литые образцы твердых растворов $((Bi_{1-x}Sb_x)_2Te_3$ ($x = 0 - 0.07$) с шагом по концентрации Δx от 0.0025 до 0.01 были получены из высокочистых (не менее 99.999 % основного компонента) элементов (Bi , Sb и Te) путем их сплавления в вакуумированных до 10^{-3} Па кварцевых ампулах при температуре (1020 ± 10) К, выдержки в расплаве в течение 5 часов с применением вибрационного перемешивания, охлаждении до температуры (650 ± 10) К, выдержки при этой температуре в течение 300 часов с целью гомогенизации сплавов и получения однородных по составу слитков и последующего охлаждения со скоростью выключенной печи. Все 20 образцов различного состава синтезировались и подвергались термической обработке одновременно, в одном технологическом цикле, что обеспечивало идентичность условий их приготовления и возможность сопоставления свойств образцов различного состава.

Количественный химический анализ полученных образцов проводили методами рентгеновского флуоресцентного анализа и электронно-зондового микроанализа. Рентгеновский флуоресцентный анализ проводился на рентгенофлуоресцентном спектрометре СПРУТ. Площадь облучаемой поверхности составляла ~ 12 мм². Точность метода $\approx 0.2 - 0.5$ %. Электронно-зондовый микроанализ проводился на сканирующем электронном микроскопе JSM-6390LV (Jeol Ltd., Japan), с системой энергодисперсионного спектрометра INCA Energy 350 (Oxford Instruments Analytical Ltd., Great Britain). Контрольное взвешивание слитков после

синтеза и термической обработки, а также указанный комплекс методов количественного химического анализа, показали, что отклонение состава сплавов от расчетного по всем элементам не превышало $\Delta x = 0.0002$.

Степень однородности полученных образцов контролировалась также методами локальных измерений H и S на образцах, вырезанных из одного слитка в двух взаимно перпендикулярных направлениях. Размер микрозонда для измерения S составлял ≈ 100 мкм, а размер отпечатка при измерении H не превышал ≈ 10 мкм. Разброс значений измеряемых параметров по образцу не превышал погрешности их измерения, что указывало, с одной стороны, на изотропность поликристаллического материала, а, с другой стороны, на его однородность.

Микротвердость H измеряли при комнатной температуре на приборе ПМТ-3 с использованием алмазной пирамидки при нагрузке $P = 0.49$ Н. Выбор величины нагрузки осуществлялся путем построения зависимостей $H(P)$ для каждого образца и определением величины P , после которой H перестает зависеть от P . Было установлено, что с ростом P микротвердость уменьшается (имеет место масштабный эффект), но значения H практически не зависят от P , начиная с $P = 0.49$ Н, и в этих условиях H является объективной характеристикой прочностных свойств образцов. Времена нагружения, выдержки под нагрузкой и снятия нагрузки составляли 10 с. Юстировку прибора проводили с помощью свежих сколов кристаллов $NaCl$. Значения H получали как среднеарифметическое значение при измерении 30 отпечатков. Статистическая обработка результатов измерений показала, что величина относительной среднеквадратичной флуктуации серии из 30 измерений H не превышала 2–3 %. Определение σ и R_H с точностью не ниже $\pm 5\%$ проводили с использованием метода Ван-дер-Пау при индукции магнитного поля $B = 1$ Тл. Коэффициент Зеебека измеряли компенсационным методом относительно медных электродов с погрешностью $\pm 3\%$. Концентрацию носителей заряда (дырок) p рассчитывали по формуле $p = r/(e \cdot R_H)$, считая, что холл-фактор равен $r = 1$.

При сильном вырождении (что имеет место в данном случае), связь между концентрацией носителей заряда и коэффициентом Зеебека выражается формулой [3]

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

где m^* – эффективная масса; p – концентрация носителей заряда; δ – коэффициент, зависящий от механизма рассеяния (для твердых растворов $(Bi_{1-x}Sb_x)_2Te_3$ $\delta = 0$ [3]). Из формулы (1) по полученному значению S для Bi_2Te_3 , учитывая, что $m^* = 0.34m$ [3] и $T = 300$ К, можно получить значение концентрации носителей заряда (дырок). Рассчитанное значение p ($p = (1.25 \pm 0.05) \cdot 10^{19}$ см $^{-3}$) для Bi_2Te_3 хорошо согласуется с измеренным методом эффекта Холла значением p , а также с литературными данными. Такая же ситуация наблюдалась для всех исследованных сплавов.

Величину ТЭ мощности P определяли по формуле $P = S^2 \sigma$.

Результаты эксперимента

На рис.1 показана зависимость H от состава, которая, как видно, носит сложный характер. При введении в Bi_2Te_3 первых порций Sb_2Te_3 до $x = 0.0075$ наблюдается резкое (почти в 1.5 раза) возрастание H . При дальнейшем увеличении x до $x = 0.015$ микротвердость резко

падает до значения, близкого к значению H исходного компонента (Bi_2Te_3). Далее с увеличением x вновь отмечается рост H до $x = 0.025$, после чего H снижается до $x = 0.04$. В интервале составов $x = 0.04 \div 0.07$ микротвердость незначительно возрастает. Необычный для твердых растворов характер зависимости $H(x)$ указывает на качественные изменения в дефектной подсистеме кристалла при увеличении концентрации Bi . Отметим, что значение H исходного теллурида висмута ($H = 0.35 \pm 0.01$ ГПа) несколько ниже значений, приводимых в ряде работ для монокристаллов и поликристаллов (0.5 – 0.95 ГПа) [34 – 37]. Различие может быть связано с различием технологии приготовления образцов и, соответственно, их структурного состояния, методов измерения H (например, различием нагрузки на индентор), качеством подготовки поверхности образца для измерения H . Кроме того, в работе [10] было показано, что ТЭ свойства и микротвердость чрезвычайно чувствительны к отклонению от стехиометрического состава, которому соответствуют минимальные значения H и максимальные значения S , σ и R_H .

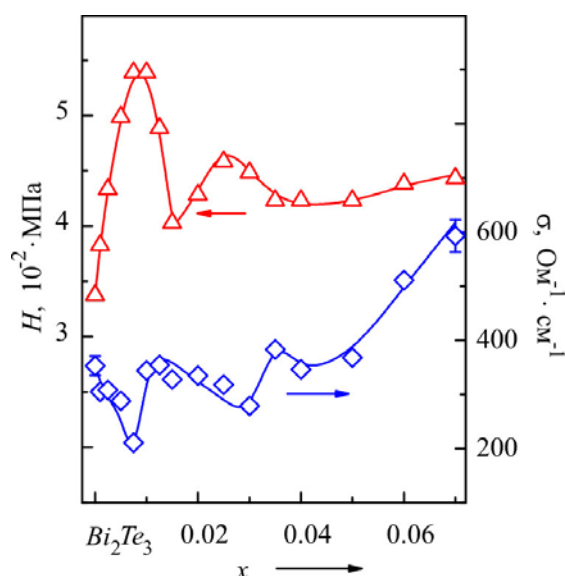


Рис. 1. Зависимости микротвердости H и электропроводности σ от состава x поликристаллических твердых растворов $(Bi_{1-x}Sb_x)_2Te_3$ при температуре 300 К.

Все исследуемые образцы имели проводимость p -типа как и исходный поликристалл стехиометрического Bi_2Te_3 . На рис. 2 представлены зависимости $R_H(x)$ и $S(x)$. Можно видеть, что характер зависимостей аналогичен для обоих кинетических коэффициентов: в интервале $x = 0 \div 0.005$ наблюдается снижение значений R_H и S , затем до $x = 0 \div 0.01$ происходит их рост и далее величины R_H и S практически не изменяются.

По значениям R_H в предположении одного сорта носителей заряда была рассчитана концентрация дырок p , зависимость которой от состава приведена на вставке к рис. 2. С ростом x до $x = 0.005$ значение p растет, увеличиваясь почти на порядок, затем до $x = 0.01$ – падает, после чего практически не изменяется. Простейший расчет показывает, что на участке $x = 0 \div 0.005$ каждый атом сурьмы, замещающий атом Bi , вносит дополнительно (0.65 ± 0.05) носителей заряда (дырок).

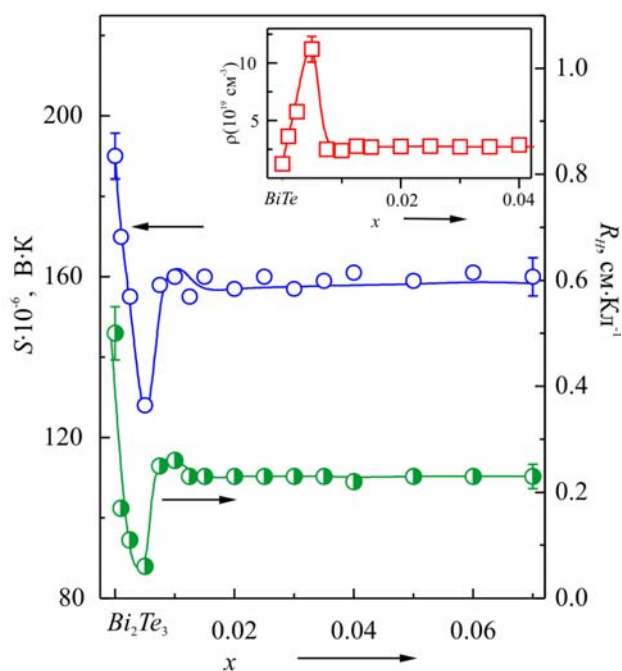


Рис. 2. Зависимости коэффициента Зеебека S и коэффициента Холла R_H от состава x поликристаллических твердых растворов $(Bi_{1-x}Sb_x)_2Te_3$ при температуре 300 К. На вставке: зависимость концентрации дырок p от состава x твердых растворов $(Bi_{1-x}Sb_x)_2Te_3$ при температуре 300 К.

Сложным образом изменяется с составом электропроводность (рис. 1). Вначале при введении Sb_2Te_3 (до $x = 0.0075$) σ резко уменьшается, затем в интервале $x = 0.0075 \div 0.0125$ наблюдается рост электропроводности, после чего σ вновь падает до $x \sim 0.03$ и затем растет вплоть до $x = 0.07$. Сходный характер имеет и зависимость ТЭ мощности от состава (рис. 3).

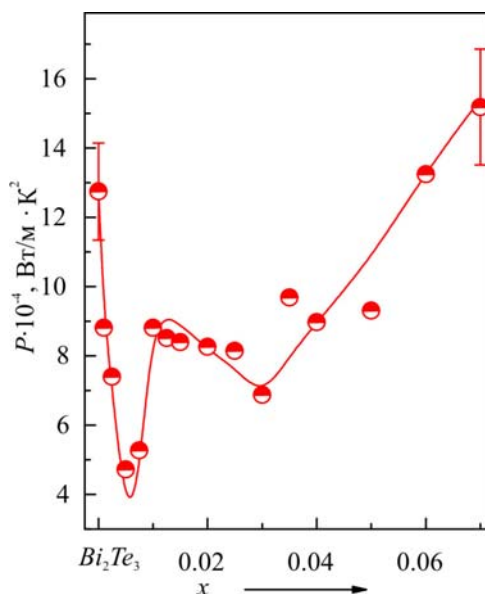


Рис. 3. Зависимость термоэлектрической мощности $P = S^2 \cdot \sigma$ от состава x поликристаллических твердых растворов $(Bi_{1-x}Sb_x)_2Te_3$ при температуре 300 К.

Из полученных экспериментальных данных следует, что зависимости свойств от состава твердых растворов $(Bi_{1-x}Sb_x)_2Te_3$ в области концентраций, прилежащей к теллуриду висмута, носят отчетливо выраженный немонотонный характер.

Обсуждение результатов

Поскольку соединение Sb_2Te_3 является изовалентной и изоморфной примесью для Bi_2Te_3 и оба соединения образуют между собой непрерывный ряд твердых растворов, можно было бы ожидать, что зависимости различных свойств от состава будут представлять собой плавные кривые. Такое предположение согласуется с данными ряда работ [17–22], в которых указывалось на непрерывное уменьшение R_H и S , а также рост σ при переходе от Bi_2Te_3 к Sb_2Te_3 . Однако в этих работах изучалось небольшое количество сплавов различного состава в широком интервале концентраций. Поэтому сложный характер концентрационных зависимостей свойств, обнаруженный в настоящей работе в интервале $x = 0 \div 0.07$, требует объяснения.

Известно, что введение примеси, образующей твердый раствор, практически всегда сопровождается увеличением H . В теориях твердорастворного упрочнения обычно рассматривается случай разбавленных твердых растворов и показано, что зависимость H от состава близка к линейной [38–40]. С точки зрения современных представлений, механические свойства кристалла в значительной степени определяются подвижностью дислокаций [38] и основная причина упрочнения – упругое взаимодействие дислокаций с растворенными примесными атомами, которые блокируют движение дислокаций. В области разбавленных твердых растворов упругие деформационные поля, создаваемые отдельными атомами примеси, практически не перекрываются, каждый атом примеси вносит аддитивный вклад в величину H и основными параметрами, определяющими степень изменения H , являются концентрации точечных дефектов и энергия связи точечного дефекта и дислокации. Упругое взаимодействие дислокаций с примесями приводит к уменьшению подвижности дислокаций и, соответственно, к упрочнению. Поэтому рост H при введении первых порций Sb_2Te_3 (до $x = 0.0075$) не требует специальных пояснений. Однако резкое падение H при $x = 0.0075$, которое указывает на изменение в характере движения дислокаций, увеличение их подвижности и разупрочнение кристалла, не может быть объяснено в рамках теорий твердорастворного упрочнения.

В ряде работ одного из авторов настоящей статьи ранее был обнаружен эффект разупрочнения в области малых концентраций примеси [23, 26, 29, 31, 32] и в рамках теории перколяции [41, 42] предложен механизм разупрочнения, связанный с коллективным взаимодействием деформационных полей примесных атомов, когда концентрация последних достигает порога перколяции – критического значения x_c , соответствующего образованию «бесконечного кластера» – единой цепочки перекрывающихся деформационных полей, пронизывающей кристалл. Образование "бесконечного кластера" при достижении порога перколяции x_c может рассматриваться как фазовый переход, сопровождаемый критическими явлениями.

Предполагая, что состав с $x = 0.005$ соответствует порогу перколяции, и воспользовавшись выводами, полученными из решения задачи сфер теории перколяции [41–42], можно оценить размер деформационной сферы R_0 по формуле:

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

где N_c – число центров сфер в единице объема при составе твердого раствора $(Bi_{1-x}Sb_x)_2Te_3$, соответствующем порогу перколяции ($x = x_c$). Несложный расчет показывает, что $R_0 = (2.7 \pm 0.05) a_0$, где a_0 – квазикубический параметр элементарной ячейки Bi_2Te_3 , что согласуется с короткодействующим характером деформационного взаимодействия.

Резкое увеличение концентрации дырок при малых добавках Sb_2Te_3 ($x = 0 - 0.005$) при одновременном резком увеличении H и снижении σ свидетельствует о значительной деформации кристаллической решетки и появлении дополнительных электрически активных центров. Можно допустить в связи с этим, что первые порции Bi_2Te_3 входят в кристаллическую решетку не по механизму простого изовалентного катионного замещения, а образование твердого раствора сопровождается появлением дополнительных антиструктурных дефектов. Ввиду отклонения от стехиометрии в сторону избытка Bi (максимум на кривых плавкости в системе $Bi-Te$ смещен от стехиометрического состава), в стехиометрическом Bi_2Te_3 содержится определенная равновесная концентрация дефектов, в основном антиструктурных дефектов Bi_{Te} . При введении в теллурид висмута первых порций Sb_2Te_3 изменяются условия термодинамического равновесия, что может привести к увеличению равновесной концентрации антиструктурных дефектов в Bi_2Te_3 . Появившимся атомам Sb выгоднее с термодинамической точки зрения занять антиструктурные позиции, в результате чего концентрация дырок увеличивается. Однако это оказывается справедливым до тех пор, пока атомы сурьмы практически не взаимодействуют между собой. После образования перколяционных каналов ситуация изменяется и в выражение для свободной энергии начинает вносить вклад энергия взаимодействия, которая изменяет условия термодинамического равновесия, приводя к уменьшению равновесной концентрации дефектов.

В пользу этого предположения свидетельствует и тот факт, что в интервале концентраций $x = 0 - 0.005$ каждый атом Sb поставляет (0.65 ± 0.05) дырок, что соответствует образованию антиструктурных дефектов акцепторного типа (Bi_{Te} либо Sb_{Te}) [43]. Следует отметить также, что увеличение ассортимента и количества структурных дефектов при малом содержании примеси, когда взаимодействием примесных атомов между собой можно пренебречь, стимулируются резким увеличением конфигурационной энтропии, которое при введении первых порций примеси не компенсируется одновременным ростом внутренней энергии кристалла. Поскольку энергия связи примесного атома меньше энергии связи основного (по крайней мере, в области малых концентраций примеси), антиструктурные дефекты будут образовывать прежде всего атомы примеси.

Достижение порога перколяции стимулирует процессы самоорганизации в подсистеме дефектов, которые при наличии соответствующих термодинамических стимулов могут привести к образованию упорядоченной фазы. В этом случае эффект разупрочнения, очевидно, должен быть особенно значительным. Резкое снижение H и p при одновременном росте σ позволяют предположить, что с большой вероятностью процессы упорядочения имеют место.

После перехода кристалла в качественно новое состояние, связанное с образованием перколяционных каналов ("примесного конденсата"), появляются новые центры, тормозящие движение дислокаций, и H вновь возрастает при увеличении концентрации сурьмы.

При дальнейшем увеличении x возрастает вероятность кулоновского взаимодействия между вводимыми разнозаряженными ионами Sb^{+3} и Te^{+2} , которое стимулирует процесс

химического взаимодействия с образованием электронейтральных комплексов Bi_2Te_3 . Пока концентрация комплексов небольшая, они не взаимодействуют между собой, но при увеличении их концентрации в кристалле образуются каналы протекания через образовавшиеся комплексы. Наличие второго аномального участка падения H и роста σ при увеличении x в интервале $x = 0.025 - 0.04$ может быть связано с достижением «порога комплексообразования», когда образуются каналы протекания через нейтральные молекулярные комплексы Sb_2Te_3 , что приводит к качественному изменению свойств [44].

Таким образом, зависимости как H , так и ТЭ свойств от состава свидетельствуют о сложных процессах дефектообразования, идущих в кристаллической решетке Bi_2Te_3 при введении Sb_2Te_3 .

Следует учесть возможное влияние кинетических факторов. Сплавы длительно (300 часов) отжигались при 650 К, с большой вероятностью придя в состояние, близкое к равновесию при этой температуре, а после этого охлаждались со скоростью выключенной печи до температуры 300 К. Учитывая малую скорость диффузии при температурах, близких к комнатной, и малую концентрацию примесных атомов, не взаимодействующих между собой, можно предположить, что в области самых малых концентраций примесного компонента ввиду незавершенности диффузионных процессов фиксируются высокотемпературные состояния, соответствующие температуре отжига и пересыщенные дефектами. В этом случае образование перколяционных каналов может резко увеличить скорость диффузионных процессов и перевести сплав, пересыщенный дефектами, в более равновесное состояние. Резкое снижение H и резкое увеличение R_H , S и σ при увеличении x выше $x = 0.01 - 0.015$ может указывать на переход в равновесное состояние из неравновесного состояния, образовавшегося в результате пересыщения дефектами и замораживания высокотемпературного состояния после ускоренного охлаждения сплавов со скоростью выключенной печи. Поэтому желательно исследовать влияние процессов старения на свойства твердых растворов $(Bi_{1-x}Sb_x)_2Te_3$ в области малых концентраций Sb_2Te_3 с целью выявления роли кинетических факторов в характере проявления перколяционных эффектов.

Заключение

Анализ результатов детального исследования зависимостей термоэлектрических и механических свойств поликристаллических твердых растворов $(Bi_{1-x}Sb_x)_2Te_3$ ($x = 0 - 0.07$) от состава показал, что концентрационные зависимости микротвердости, коэффициента Зеебека, коэффициента Холла, электропроводности, а также термоэлектрической мощности носят отчетливо выраженный немонотонный характер.

Резкий рост микротвердости и концентрации носителей заряда при одновременном снижении значений коэффициента Зеебека и электропроводности при введении первых порций примеси (до $x = 0.005 - 0.01$) связываются с высокой степенью разупорядочения кристаллической решетки и увеличением концентрации антиструктурных дефектов, а смена характера зависимостей на обратный при дальнейшем увеличении x – с изменением условий термодинамического равновесия при достижении порога перколяции и образовании «бесконечного» кластера». Предполагается, что этот переход перколяционного типа от разбавленных к концентрированным твердым растворам сопровождается процессами самоорганизации в примесной подсистеме кристалла

Аномалии на концентрационных зависимостях микротвердости и электропроводности в

области $x = 0.025 - 0.04$ связываются с переходом к ассоциированным твердым растворам.

Высказано предположение о влиянии кинетических факторов на вид зависимостей «состав – свойство» при малых концентрациях примеси ввиду возможности замораживания высокотемпературных состояний, соответствующих температуре отжига, вследствие ускоренного охлаждения до комнатной температуры и недостаточности времени для завершения диффузионных процессов.

Полученные результаты подтверждают высказанные ранее предположения об универсальном характере поведения твердых растворов в области малых концентраций примесного компонента – наличия концентрационных аномалий свойств, связанных с переходом от разбавленных к концентрированным твердым растворам. Обнаруженные эффекты необходимо учитывать при разработке методов повышения термоэлектрической эффективности материалов путем образования твердых растворов и легирования.

Литература

1. Анатычук Л.И. Термоэлементы и термоэлектрические устройства: Справочник. Киев, 1979. 768 с.
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. Гольцман Б.М., Кудинов В.А., Смирнов И.А. Полупроводниковые термоэлектрические материалы на основе теллурида висмута Bi_2Te_3 . М.: Наука, 1972. 320 с.
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 Te_2 -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. Рогачева Е.И., Будник А.В., Водорез О.С., Добротворская М.В. Влияние отклонения от стехиометрии на термоэлектрические и механические свойства Bi_2Te_3 . *Термоэлектричество*. 2014. №6. С. 48 – 59.
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. Айрапетянц С.В., Ефимова Б.А. Термоэлектрические свойства и характер связей системы $Bi_2Te_3-Sb_2Te_3$. *Журнал Технической Физики*, 1958. 28. С. 1768-1774.
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. Кокош Г.В., Синани С.С. Термоэлектрические свойства сплавов псевдобинарной системы $Sb_2Te_3-Bi_2Te_3$, *Физика Твердого Тела*, 1960. Т2, 6. С. 1118-1124.
19. С.Н. 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 $Pb_{1-x}Mn_xTe$ Semimagnetic 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 $Pb_{1-x}Ge_xTe$ 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). Рогачева Е.И. Перколяционные эффекты и термоэлектрическое материаловедение. *Термоэлектричество*. 2007. №2. С. 64 – 76.
33. Рогачева Е.И. Перколяционные эффекты и термоэлектрическое материаловедение. *Термоэлектричество*. 2007. №2. С. 61 – 72.
34. V.K. Grigorovich, Hardness and Microhardness of Metals (Moscow: Nauka, 1976), 230 p. (in Russian).
35. 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).

36. S. Augustine and E. Mathai, Dislocation, Annealing and Quenching Effects on the Microindentation Hardness of Bi_2Te_3 and $Bi_2Te_{2.9}Se_1$ Single Crystal, *Materials Characterization* 52, 253 – 262 (2004).
37. J. Bhakti and V.S. Dimple, Structural Defects and Microindentation Analysis of Zone Melted $Bi_2Te_{3-x}Se_x$ Whiskers, *J. Crystal Growth* 352, 143 – 146 (2012).
38. 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.
39. T. Suzuki, H. Yoshinaga, and S. Takeuchi, *Dislocation Dynamics and Plasticity* (Moscow: Mir, 1989), p. 78 – 85.
40. R.L. Fleischer, Substitutional Solution Hardening, *Acta Met.* 11(3), 203 – 209 (1963).
41. R.A. Labusch, Statistical Theory of Solid Solution Hardening in Concentrated Solutions, *J. Appl. Phys.* 39(9), 4144 – 4151 (1968).
42. B.I. Shklovskii and A.L. Efros, *Electronic Properties of Doped Semiconductors* (New York: Springer-Verlag, 1984), 388 p.
43. D. Stauffer, A. Aharony, *Introduction to Percolation Theory* (London/Washington DC, Taylor & Francis, 1992), p.15 – 88.
44. 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).
45. 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).

Поступила в редакцию 16.11.2016