

УДК 537.31

ВЛИЯНИЕ МЕЖСЛОЕВОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ НА СВОЙСТВА ЛЕГИРОВАННОГО ТЕЛЛУРИДА ВИСМУТА

С.Ш.КАХРАМАНОВ*, Ю.А.АБДУЛЛАЕВ*, А.А.БАДАЛОВ*,
К.М.ДЖАФАРЛИ*, Н.А.АБДУЛЛАЕВ***, К.Ш.КАХРАМАНОВ*

Институт физики НАН Азербайджана*
AZ1143 Баку, пр. Г.Джавида, 131
Бакинский Государственный Университет**
AZ1148, Баку, ул. 3. Халилова, 23
samir.gahramanov@gmail.com

Получена: 14.12.2020
Принята к печати: 25.02.2021

РЕФЕРАТ

Показано, что аномалии, наблюдаемые в температурной зависимости параметров кристаллической решетки и кинетических параметров теллурида висмута, легированного медью и индием Bi_2Te_3-In,Cu , объясняются изменениями в химической связи и воздействием дефектных центров. Перераспределение электронной плотности между металлом и центральным слоем халькогена в пятислоном пакете каркаса кристалла, в определенном температурном диапазоне, приводит к отрицательной величине термического коэффициента линейного расширения (ТКЛР). На полярность ковалентной связи и уменьшение межатомных расстояний $Bi-Te^{(2)}$ непосредственно влияет величина межслоевого взаимодействия. Энергия теплового движения при приближении к величине энергии межслоевого взаимодействия приводит к девиации связей и к флуктуациям распределения электронной плотности в объеме кристалла.

Ключевые слова: слоистый кристалл, параметры решетки, тепловое расширение, ковалентная связь, химическая связь, резонансная связь, электронная плотность

ВВЕДЕНИЕ

Теллуриды висмута являются сложными слоистыми структурами, кристаллическая матрица которых состоит из разделенных слабыми взаимодействиями слоев. Структурные фрагменты слоистого кристалла – пакеты квинтетов связаны между собой намного слабее, чем связи в изотропных кристаллических твердых телах, поэтому матрица содержит большие полости. Сопряжение между квинтетными слоями слабее, чем в самих квинтетах и осуществляется, по мнению принятому на сегодняшний день, ван-дер-ваальсовыми силами, однако существует также и мнение о доле ковалентного типа в межслоевых связях, которые могут усиливаться при внедрении приме-

сей. Эти примеси также могут играть роль расширителя межслоевого промежутка. Межатомные взаимодействия внутри квинтетных слоев могут изменяться в зависимости от факторов, влияющих на межслоевое взаимодействие. Примеси, внедряющиеся в межслоевое пространство, влияют на характеристистики не меньше, чем внутрислоевые примеси и нивелируют свойства материала, хотя связь межслоевых примесей с кристаллической матрицей намного слабее связей в самой матрице. Если рассматривать слои квинтетов как крупные молекулярные объединения, а сам кристалл в виде полимолекулярной системы, удерживаемой вместе слабыми взаимодействиями, то изменения в матрице материала можно опреде-

лить возможностью конформационных переходов – внутрислоевых вращений атомов.

Соединение Bi_2Te_3 обладает слоистой ромбодрической решеткой типа тетрадимита (Рис.1) и относится к кристаллам пространственной группы $D_{3d}^4(R3m)$.

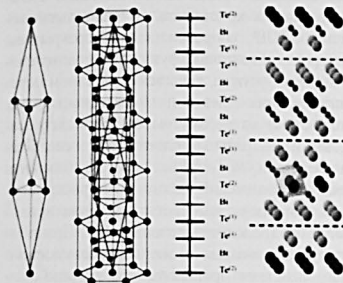


Рис.1

Ромбодрическая и гексагональная элементарные ячейки Bi_2Te_3 (пунктирные линии отделяют ван-дер-ваальсовы зазоры между квинтетами, выделена октаэдрическая координация $Te^{(2)}$).

В структуре пятислоного пакета-квинтета $\dots-Te^{(1)}-Bi-Te^{(2)}-Bi-Te^{(1)}\dots$ связь внутри квинтета ковалентно-ионная, связь между квинтетами – дисперсионная ван-дер-ваальсовая. Относительно типа связи между слоями внутри пакетов существует несколько мнений. По одним предположениям, между слоями Bi и $Te^{(1)}$ возникает ковалентно-ионные связи, а между Bi и $Te^{(2)}$ чисто ковалентные, исходя из того, что связь $Bi-Te^{(1)}$ более сильная. По другим – связь на участке $Bi-Te^{(1)}$ в основном ковалентная, а между Bi и $Te^{(2)}$ в основном ионная, так как расстояние между слоями Bi и $Te^{(1)}$ приблизительно равно сумме ковалентных октаэдрических радиусов, а расстояние $Bi-Te^{(2)}$ больше суммы ковалентных радиусов и примерно равно сумме ионных радиусов [1]. В этих элементах структуры три гибридные орбитали висмута, обобществляясь с орбиталями $Te^{(1)}$, обеспечивают валентную связь, на четвертой находится неподеленная пара электронов. Валентные связующие орбитали, в основ-

ном, носят p -характер, четвертая орбиталь имеет, главным образом, s -характер.

Для образования гибридной связи $Bi-Te^{(2)}$ один электрон от внешней пары переходит к атому $Te^{(2)}$, расположенному между двойными слоями. Согласно Дробрел и Гудмен [2], связывающими орбитами между этими атомами являются sp^3d -гибриды и в образовании химических связей между атомами принимают участие и s - и p -электроны атомов Bi и $Te^{(2)}$. Музер и Пирсон [3,4] предположили резонанс связей между атомами $Te^{(2)}$ и висмута при наличии p^3d -гибридизации в Bi_2Te_3 . Л.Полдинг [5] также отметил целесообразность резонансной модели связи. В [6] рассмотрена теоретическая модель для теллурида висмута, с наличием и без ковалентной связи между слоями и парамагнитная модель для соединения с частичным замещением индием. В [7] предложена модель слабой sp -гибридизации, где s -зона значительно ниже p -зоны, где показано, что наличие дальнедействующей резонансной связи приводит к процессам трехфононного рассеяния, которое снижает теплопроводность материала, также и в Bi_2Te_3 . Недавно авторы [8], которые ранее склонялись к модели резонансной связи, в том числе и для этих материалов, предложили модель метавалентной связи, где существует конкуренция двух типов связывания: ковалентного спаривания электронов и полной делокализации, характерной для металлов, в них атомы в большей степени облизаны друг с другом, чем обычные партнеры по ковалентной связи, но в меньшей степени, чем это предполагает плотная кристаллическая упаковка металлов.

Данную метастабильную связь можно понимать как гибридизацию между различными электронными конфигурациями: три валентных p -электрона чередуют свое присутствие в шести доступных ковалентных связях, которые существуют между данным атомом и его октаэдрическими соседями. Особенностью этой связи является проявление сильной делокализации в распределении электронной плотности в этих материалах, они имеют высокие значения диэлектрических постоянных и электронной поляризуемости. Эти факторы спо-

состоят большой ангармоничности решетки и сильному фонов-фононому рассеянию, что приводит к низкой теплопроводности, а также и к структурной нестабильности, аномальному межатомному взаимодействию на большие расстояния.

Анализ информации о величине эффективных зарядов ионов, их электронной поляризуемости и параметров межслоевого отталкивания, вызванного перекрытием электронных оболочек, помогает моделировать физические свойства кристаллов. Исследования кристаллов Bi_2Te_3 обнаружили участки с отрицательным значением термического коэффициента линейного расширения (ТКЛР) в районе 100 ± 200 К, что объяснялось [9] влиянием изменений в межслоевом взаимодействии (между пятислойными пакетами-квинтетами) на межатомные расстояния внутри слоев. Энергия связи молекул порядка сотен кДж/Моль, молекулярных ассоциатов с водородными связями $12-30$ кДж/Моль, а в ван-дер-ваальсовых кластерах $0.4-4$ кДж/Моль. Так как энергия теплового движения при комнатной температуре ~ 2.5 кДж/Моль коррелирует с энергией ван-дер-ваальсовой связи, то остальные связи вблизи комнатной температуры могут быть стабильными. Хотя сложно выделить влияние какого-либо вида связи на термическое расширение, но предположительно это ван-дер-ваальсовые и другие слабые связи.

Температурные зависимости упругих постоянных в слоистых кристаллах выявили тенденцию более быстрого изменения межслоевых упругих постоянных по сравнению с внутрислоевыми [10]. Отмечено, что изменение величин упругих постоянных с температурой является ангармоническим явлением и происходит благодаря двум процессам: фонов-фононому взаимодействию и деформации решетки вследствие теплового расширения. Ангармонизм сил связи между слоями существенно больше ангармонизма внутрислоевых сил. При этом доля вклада теплового расширения в это изменение значительно выше для „межслоевой“ упругой постоянной, чем для „внутрислоевой“ [10]. Внутрислоевые (внутри пятислойного пакета-квинтета) связи в халько-

генидах висмута и сурьмы чувствительны к изменению величины межслоевого взаимодействия. Усиление полярности связи и перераспределение электронной плотности в зависимости от уширения межслоевого расстояния можно отследить по сдвигу вверх по энергетической шкале отрицательных значений ТКЛР легированных кристаллов. Отрицательная величина ТКЛР, сопровождаемая перекрытием электронных волновых функций соседних слоев внутри квинтета, является следствием перераспределения электронной плотности при воздействии на параметры связей между металлом и центральным слоем халькогена. Схема связей $\dots Bi-Te^{(2)}-Bi \dots$ может объяснить механизм изменений межатомных расстояний в зависимости от температуры, а также приложенного одноосного давления [11]. При температурах сравнимых с энергией межслоевого взаимодействия происходит ослабление данного взаимодействия и перераспределение электронной плотности внутрь квинтетов. Структура ионной пары может изменяться в зависимости от температуры, что приводит к изменениям возмущающего действия катиона на электронную систему. Смещение заряда к центру квинтета может приводить к усилению степени перекрытия орбит и увеличению ионной составляющей связи $Bi-Te^{(2)}$ поскольку это энергетически выгодно, спин-орбитальное взаимодействие также может усиливаться: в ионной паре неспаренный электрон частично локализуется на катионе и это приводит к усилению спин-орбитального взаимодействия. В итоге упругие свойства меняются из-за уменьшения межатомных расстояний в квинтете $Te^{(1)}-Bi-Te^{(2)}-Bi-Te^{(1)}$. Изменение связей между несколькими различными положениями может объяснить аномалию в тепловом расширении кристаллов типа Bi_2Te_3 и сокращение межатомных расстояний.

Преобразование структуры при термически активированных процессах может приводить к разрушению одних и формированию других связей, а наличие метастабильных и дефектных центров усиливать данный эффект. Например, исследование эффекта переключения в халькогенидных стеклах выявили конку-

рентно резонансной связи кристаллической фазы с беспорядком аморфной [12-14]. Уменьшение межатомных расстояний в халькогенидах висмута и сурьмы [15-17] при отрицательных значениях ТКЛР может быть связано с флуктуирующей величиной межслоевого взаимодействия, влияющего на параметры связей атомов внутри квинтета. Дефектные центры при активизации создают возмущения и дополнительный потенциал, искажающий связи, усиление беспорядка ведет к неупорядоченному выстраиванию связей и смещению атомных позиций, тем самым влияют на величину спин-орбитального взаимодействия. Эти центры воздействуют на параметры гибридной связи, где определяющую роль играют ионы халькогена внутреннего слоя и висмута, соответственно, взаимодействие может сопровождаться образованием или усилением химических связей. Легирование кристалла влияет на динамику вышеуказанных процессов через взаимодействие примесных центров с решеткой, модифицируя потенциал и уровни примесного атома, зависящие от вида дефекта и примеси, а также формируя неупорядоченную сетку дефектных центров в кристаллической решетке и в межслоевом пространстве. Основными элементами сетки дефектных центров в Bi_2Te_3 являются внутрислоевые дефекты и межслоевые островки: внутрислоевые дефекты - источники беспорядка, межслоевые - ковалентных мостиков.

Практический интерес представляет вид дефектов, при которых достигается максимальная плотность переноса заряда при максимальной рассеянии фононов, что даст возможность увеличения термоэлектрической добротности материала за счет уменьшения теплопроводности. Особенности структурного выстраивания сильно влияют и на механические параметры кристаллов, что важно для получения прочных материалов, используемых при высоких механических нагрузках.

ЭКСПЕРИМЕНТ И ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Кристаллы Bi_2Te_3 , легированные примесями $Cu \sim 0.05$ вес% и $In \sim 0.1$ вес%, получили вертикальной направленной кристаллизацией. Рентгенодифрактометрические исследования, проведенные на дифрактометре фирмы Panalytical B.V. марки X'Pert Pro X-Ray Diffractometer обнаружили наличие на поверхности скола элементы (Рис.2), которые показаны по количеству убывания: $CuBiTe_3$; $InTe_3$; $BiIn$; $InTe$.

Изображения свежесколотой поверхности кристалла получали на сканирующем зондовом микроскопе фирмы NT-MDT марки SOLVER NEXT при комнатной температуре. На поверхности имеются наноструктуры высотой до 1.5нм (Рис.3), плотность их распределения довольно низкая (Рис.4), расстояния между наноструктурами, в основном, превышают 100нм, и вероятность тушедривания заряда между этими неоднородными дефектами мала.

Рентгенофазовый анализ проводился на рентгеновском дифрактометре фирмы Bruker AXS GmbH марки D8 ADVANCE. Нелинейное поведение температурной зависимости параметров кристаллической решетки, сопровождалось отрицательным значением ТКЛР в диапазоне 270-280К.

Отклонение от точной структуры в пяти-слойном пакете невелико, длины связей связи $Te^{(1)}-Bi$ - 3.03Å , а $Bi-Te^{(2)}$ - 3.22Å . Углы $Te^{(1)}-Bi-Te^{(2)}$ и $Bi-Te^{(2)}-Bi$ составляют 174.6° и 180° , соответственно, из-за этого небольшого структурного искажения дальнедействующие взаимодействия ослабевают, что приводит к ослаблению гибридной связи. Взаимодействия $Bi-Bi$ и $Te^{(1)}-Te^{(2)}$, расположенные на расстоянии примерно 6Å друг от друга, эквивалентны взаимодействию с четвертым соседом. Взаимодействия $Bi-Te^{(1)}$, расположенные на расстоянии 9Å , разделенные $Te^{(2)}-Bi$, имеют положительные силовые константы.

но, что атомы меди, вошедшие в ван-дер-ваальсовы шели, ведут к общему упрочнению образцов за счет образования ковалентно-ионных связей $Te^{2-}-Cu-Te^{2+}$, при этом примесь меди оказывает донорное действие ($Cu=Cu^{+}+e_{i}$). Внутри квинтета теллур может восстанавливать ионы Cu^{2+} до Cu^{+} , поскольку перекрываются $5p$ орбиталей теллура с $3d$ орбиталями меди энергетически выгодно. В данной примесной комбинации внутрислоевая медь может приводить к появлению незначительного количества дефектов типа Cu_{in} , которые имея нестабильный характер из-за переменной валентной связи с халькогеном могут влиять на температурные видоизменения химической связи и соответственно величина анион-катионных междоузельных расстояний. При определенных значениях решеточных параметров каркаса кристалла атомы меди могут соответствующим образом сгруппироваться и проявить суперионные свойства, они способны переключаться между несколькими доступными связями, что позволяет ионам меди течь внутри всей структуры кристалла. При этом низкая теплопроводность обеспечивается подавлением большей части фононов в результате ангармонизма и беспорядка.

Примесь индия действует как акцептор, антиструктурные дефекты In_{Te} создают в валентной зоне большее число вакансий, чем антиструктурные дефекты Bi_{Te} , так как атомы In имеют на 3 p -электрона меньше, чем атомы Te , образование таких дефектов требует перехода двух s -электронов In на p -уровни [21]. Однако некоторые дефекты, например, в центрах замещения висмута индием In_{Bi} способствуют дополнительной деформации кристаллического окружения. Локальные центры разупорядочения могут являться следствием фазового изменения в окружении дефектных центров в структуре кристалла, что приводит к образованию неупорядоченных областей сильной локализации заряда [22]. В подобных случаях необходимо учитывать как встроенность дефекта в кристаллическую решетку, так и релаксацию прилегающей области. Индий, замещающий висмут в кристаллической решетке Bi_2Te_3 , может создавать дипольный момент из-

за колебаний более высокой частоты атомов In , размерами меньших, чем атомы висмута. Кристаллическая решетка вблизи атома индия деформируется в процессе колебательного движения, но величина деформации должна быстро уменьшаться с увеличением расстояния от In . Данные дефекты влияют на электронную и фононную системы материала. Из-за сильных механических напряжений эти центры рассеивают колебательную энергию и усиливают ангармоничность колебаний в слоях квинтета, это влияет на уменьшение общей теплопроводности. Влияние этих дефектов на электронную структуру может происходить как непосредственно изменением концентрации носителей заряда, так и воздействием на перераспределение электронной плотности, так как активизация их может приводить к изменению связи. На дефектных центрах In_{Bi} локализация зарядовой плотности имеет слабый тип связи, при определенных значениях энергии они могут способствовать созданию связывающих состояний. При воздействии слабым магнитным полем также возможно стимулирование эти протяженные связывающие состояния.

При определенных условиях атомы In - источники беспорядка, начинают формировать новые более прочные связи, относительно слабые связи переформируются в более жесткие. Внутрислоевые связи, проходя через свои экстремумы, сжимая и разжимая решетку в направлении оси C , подвергаются воздействию центров In , которые усиливают жесткость связи в своем окружении. Этот процесс влияет и на делокализацию носителей заряда при прохождении через определенный энергетический диапазон при температурном ходе и воздействии слабого магнитного поля на спиновое упорядочение и шунтирование тока свободных носителей заряда.

Дефекты при активизации создают дополнительные возмущения, усиливающие беспорядок, что ведет к появлению дополнительного потенциала, искажающего связи. Конкуренция резонансной связи и дополнительного потенциала может формировать новые ковалентные связи через дальнедействующие орбитали крупных атомов, создавая связываю-

щие состояния, это сопровождается флуктуациями концентрации и подвижности носителей заряда. Изменения межатомных расстояний в кристалле в куле с центрами беспорядка усиливают эффект делокализации. Периодическое изменение межатомных расстояний кристаллической решетки влияет на ангармоничность колебаний атомов слоев и управляет «мембранным» эффектом [23]. In усиливает ангармоничность, создавая неупорядоченные центры деформации кристаллической решетки. Эти центры создают условия для дополнительного усиления химической связи в направлении перпендикулярном слоям.

ПРОВОДИЩИЕ ПРОТЯЖЕННЫЕ СОСТОЯНИЯ

На состояние квинтетных слоев кристаллической решетки воздействуют также и процессы, происходящие в межслоевом пространстве, которые непосредственно влияют на перераспределение электронной плотности и изменения в фононной подсистеме. Известно, что в слоистых кристаллах часть сверхтехнометрического избытка и примесей формируется в межслоевом пространстве. Сдвиг зарядовой плотности вглубь слоя при уширении ван-дер-ваальсового промежутка [24], а также увеличение количества электронов от донорных примесей может приводить к взаимному отталкиванию неподеленных электронных пар на связи $Bi-Te^{2-}$ и изменению валентного угла. Вследствие такого смещения заряда [25] происходит большее расщепление молекулярных орбиталей различных типов, при этом несвязывающие орбитали вовлекаются в образование ковалентных орбиталей. Орбитали Bi комбинируются с орбиталями Te , с образованием вместо исходных несвязывающих орбиталей новых связывающих орбиталей, т.е. связь приобретает метастабильный ионно-ковалентный вид. При гибридизации связей между атомами Te^{2-} и висмута исходная система перекрывается с p -орбиталью Te^{2-} и неподеленная электронная пара висмута переходит в сопряженную систему, сопровождаемую перераспределением электронной плотности.

Неоднородное распределение электронной плотности на решеточных центрах по обе стороны от Bi , вызванное изменением валентного состояния и ведущего к поляризации электронной системы, может приводить к появлению статических и динамических волн зарядовой плотности. Для волн зарядовой плотности присуще смещение связывающей орбитали со своей разрыхляющей, энергетически же связывающие и разрыхляющие уровни располагаются симметрично относительно уровня Ферми. Цикл, состоящий из 75К, при котором происходят флуктуации решеточного параметра, составляет $\sim 0,0065$ эВ. Приблизительно такое же значение энергии наблюдается при флуктуациях кинетических параметров. Температурный ход этих параметров, по-видимому, проявляет и частичный вклад изменения связывающей и разрыхляющей связи в зависимости от колебаний состояний, отвечающих им около уровня Ферми. Это сопровождается сменой типов зарядового упорядочения, а также изменениями в выстраивании связей и изменениями в параметрах кристаллической решетки. Как видим, температура изменяет энергетическое состояние связей, которые, меняя ориентацию, приводят к сжатию и разжатию кристалла в направлении оси "С". Смена валентных связей приводит к изменению зарядового упорядочения и, возможно, к ее поляризации как в случае со сверхпроводимостью в $Bi_2Se_3 < Cu >$ [26-28].

Перераспределение электронной плотности может сопровождаться образованием протяженных состояний, проводящих по далекодействующим гибридным орбиталям тяжелых элементов. Проводящие протяженные состояния среди длинной молекуле, т.е. при определенной энергии туннельная связь через атомы тяжелых элементов образует химическую связь слабого типа, т.к. энергия взаимодействия крайних электронов с ядром слаба, слаба также и потенциально образуемая новая связь, похожая на корреляционное взаимодействие электронов. Гибридизация связей приводит к возникновению протяженных состояний, а увеличение или уменьшение энергии относительно уровня данного состояния приводит к

разрушению протяженных состояний и отсутствию туннелирования. Согласно результатам исследования кинетических параметров материала, шунтирование через протяженные состояния имело активационные пики при 100К и 150К. Наблюдалось стимулирование этих состояний слабым магнитным полем и разрушение их при сильных полях: отрицательное магнетосопротивление ОМС до 10кЭ. Увеличение температуры при магнетополем воздействии приводило к усилению ОМС от 100К до 170К, затем ОМС резко сходило на нет, т.е. эффект шунтирования по протяженному проводящему состоянию блокировался. Разрушение гибридной связи приводит к возврату к предыдущей модели распределения связей в молекуле и соответственно электронной плотности в квантите. За исключением основной, самой крупной особенности, экстремумы на температурных зависимостях коэффициента Холла (Рис.6) и электропроводности (Рис.7), а также концентрации (Рис.8) и подвижности носителей заряда (Рис.9) в области 77-170К возможны из-за увеличения электронной составляющей при переходе локализованных электронов с заполненных уровней на незаполненные по мере увеличения температуры.

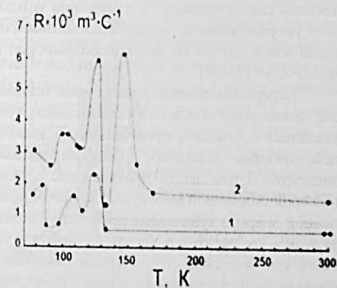


Рис.6
Температурные зависимости коэффициента Холла R образца Bi_2Te_3-In,Cu при направленных экспериментах: 1 - Н || c ⊥ J; 2 - H ⊥ c ⊥ J.

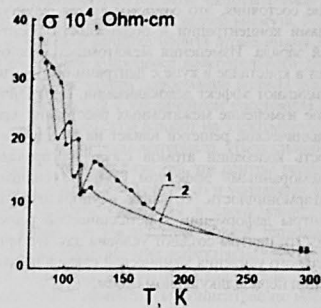


Рис.7
Температурные зависимости электропроводности Bi_2Te_3-In,Cu при направленных экспериментах: 1 - Н || c ⊥ J; 2 - H ⊥ c ⊥ J.

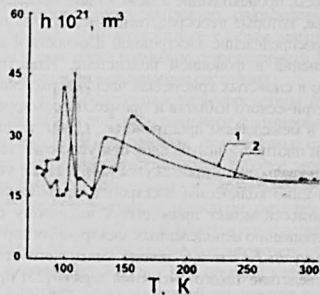


Рис.8
Температурные зависимости холловской концентрации носителей заряда n Bi_2Te_3-In,Cu при направленных экспериментах: 1 - Н || c ⊥ J; 2 - H ⊥ c ⊥ J.

Перетекание электронной плотности по связи $Bi-Te^{(2)}$, усиливающее ионность связи, сокращает межатомное расстояние, а увеличение концентрации свободных носителей проявляется на величине проводимости. Косвенное подтверждение этому - отрицательное магнетосопротивление ОМС при 100-170К (Рис.10, Рис.11).

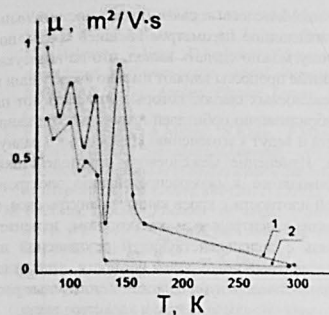


Рис.9
Температурные зависимости подвижности и Bi_2Te_3-In,Cu при направленных экспериментах: 1 - Н || c ⊥ J; 2 - H ⊥ c ⊥ J.

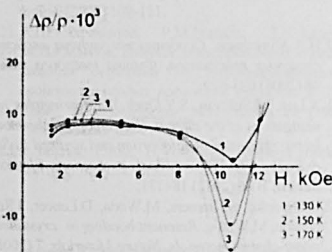


Рис.10
Зависимости поперечного магнетосопротивления $\Delta\rho/r$ от магнитного поля H для образца Bi_2Te_3-In,Cu при различных температурах: кривые 1 - 130К, 2 - 150К и 3 - 170К.

Ангармоничность связей, на которую указывали другие авторы как причину отрицательного ТКЛР в районе 100-200К и девиации связи при 1100К-150К, является следствием перетекания электронной плотности по связи. Слабое магнитное поле, как видно, приводит к дelokализации именно электронов на метастабильной конфигурации орбиталей вблизи дефектных центров беспорядка. Всплеск кинетических параметров возможно связан с дelokали-

зацией при образовании протяженных связей. Ангармоничность связей и мембранной эффект способствуют перекрытию орбиталей между слоями элементами. Перекрытие электронных функций слоев приводит к образованию протяженных состояний, это в свою очередь приводит к увеличению концентрации носителей заряда, проводимости и пр. Слабое магнитное поле также приводит к образованию протяженных состояний посредством дelokализации заряда при спиновом ориентировании связей.

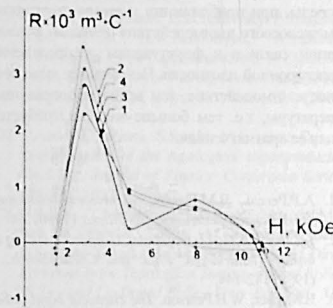


Рис.11
Зависимость коэффициента Холла R от магнитного поля образца Bi_2Te_3-In,Cu при температуре: 1 - 110К, 2 - 120К; 3 - 150К, 4 - 170К.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Полярность ковалентной связи меняется, приводя к конформационному переходу, выражающемуся в уменьшении межатомных расстояний $Bi-Te^{(2)}$, экспериментальное подтверждение этого процесса наблюдалось в отрицательных значениях ТКЛР при температурах энергетически коррелирующих с величиной межслоевого взаимодействия. Резонанс гибридных связей претерпевает переходы по экстремумам, меняя валентные углы и межатомные расстояния, происходит конформационный переход, наиболее выраженный наблюдался при отрицательном значении ТКЛР около 270К. Изменение межатомных расстояний

через следующий цикл соответствующей энергии не так выражен из-за температурного смазывания.

Температура перехода зависит от величины межслоевого взаимодействия: ковалентные мостики, образуемые межслоевыми включениями, усиливают взаимодействие между противоположными слоями квинтетных пакетов, поэтому температуры, при которых наблюдаются отрицательные ТКЛР для чистого и легированного материала имеют различное значение. Энергия теплового движения, соответствующая температуре окружающей среды, при приближении к величине энергии межслоевого взаимодействия приводит к девиации связи и к флуктуациям распределения электронной плотности. Чем сильнее межслоевое взаимодействие, тем выше величина температуры, т.е. тем больше энергии требуется для ее «размягчения».

Межслоевые связи более чувствительны к изменению параметров внешней среды, поэтому можно сделать вывод, что на высокотемпературные процессы влияют именно флуктуации в межслоевых связях, которые воздействуют на гибридизацию орбиталей атомов внутри квинтета и ведут к изменению ковалентного радиуса. Изменение межслоевого взаимодействия, приводящее к перераспределению электронной плотности с краев квинтета внутрь слоя, к связи с центральным халькогеном, изменяет связь с дальнедействующей резонансной на ковалентный вид с долей ионности, а затем на ионно-ковалентную, сближая межатомные расстояния по мере изменения характера связи.

Данная работа выполнена при финансовой поддержке Фонда Развития Науки при Президенте Азербайджанской Республики. Грант № EIF/MQM/Elm-Tehsil-1-2016-1(26)-71/16/1-M-01.

1. А.Р.Регель, В.М.Глазов. *Физические свойства электронных расстройков*, М.: Наука, (1980) 296.
2. J.R.Drabble, C.I.L.Goodman. *Chemical bonding in bismuth telluride*, *J. Phys. and Chem. Solids*, **5** (1958) 142-144.
3. E.Mooser, W.B.Pearson. *The chemical bond in Semiconductors*, *J. Electronics*, **1** (1956) 629-645.
4. Н.А.Случинская. *Основы материаловедения и технологии полупроводников*, Москва (2002) 376.
5. L.Pauling. *The formula, structure, and chemical bonding of tetradymite, $\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{S}_6$ and the phase $\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{S}_4$* , *American Mineralogist*, **60** (1975) 994-997.
6. С.А.Казаракис. *Chemical bonding in bismuth telluride*, *Journal of Materials Science*, **13** (1978) 1594-1596.
7. S.I.lee, K.Esfarjani, T.Luo, J.Zhou, Z.Tian, G.Chen. *Resonant bonding leads to low lattice thermal conductivity*, *Nature Communications*, **5** (2014) 3525-3532.
8. Y.Cheng, S.Wahl, M.Wuttig. *Metavalent Bonding in Solids: Characteristic Representatives, Their Properties, and Design Options*, *Phys. Status Solidi RRL*, **10** (2020) 2000482.
9. J.M.Павлова, Ю.И.Штерн, Р.Е.Миронов. *Термическое расширение теллурида висмута, Теплофизика высоких температур*, **49** (2011) 379-389.
10. Н.А.Абдуллаев. *Особенности упругих свойств слоистых кристаллов*, *Физика твердого тела*, **48** (2006) 623-629.
11. X.Luo, M.Sullivan, S.Y.Quek. *First principles investigations of the atomic, electronic, and thermoelectric properties of equilibrium and strained Bi_2Se_3 & Bi_2Te_3 with Van der Waals interactions*, *Physical Review*, **B 86** (2012) 184111.
12. K.Shportko, S.Kremers, M.Woda, D.Lencer, J.Robertson, M.Wuttig. *Resonant bonding in crystalline phase-change materials*, *Nature Materials*, **7** (2008) 653-658.
13. M.Wuttig. *Phase change materials: The importance of resonance bonding*, *Phys. Status Solidi B*, **246** (2009) 1820-1825. / M.Wuttig. *Phase change materials: Chalcogenides with remarkable properties due to an unconventional bonding mechanism*, *Phys. Status Solidi B*, **249** (2012) 1843-1850.
14. R.E.Simpson, P.Fons, A.V.Kolobov, T.Fukaya, M.Krbal, T.Yagi, J.Tominaga. *Interfacial phase-change memory*, *Nature Nanotechnology*, **6** (2011) 501-505.
15. X.Chen, H.D.Zhou, A.Kiswandihi, I.Miotkowski, Y.P.Chen, P.A.Sharma, A.L.L.Sharma, M.A.Hekmaty, D.Smirnov, Z.Jiang. *Thermal expansion coefficients of Bi_2Se_3 and Sb_2Te_3 crystals from 10K to 270K*, *Applied Physics Letters*, **99** (2011) 261912.

16. Y.Kim, X.Chen, Z.Wang, J.Shi, I.Miotkowski, Y.P.Chen, P.A.Sharma, A.L.Lima Sharma, M.A.Hekmaty, Z.Jiang, D.Smirnov. *Temperature dependence of Raman-active optical phonons in Bi_2Se_3 and Sb_2Te_3* , *Applied Physics Letters*, **100** (2012) 071907.
 17. P.Dutta, D.Bhoi, A.Midya, N.Khan, P.Mandal, S.Shanmukharao Samatham, V.Ganesan. *Anomalous thermal expansion of Sb_2Te_3 topological insulator*, *Applied Physics Letters*, **100** (2012) 251912.
 18. W.Cheng, S.Ren. *Phonons of single quintuple Bi_2Te_3 and Bi_2Se_3 films and bulk materials*, *Phys. Rev. B*, **83** (2011) 094301.
 19. B.T.Wang, P.Zhang. *Photon spectrum and bonding properties of Bi_2Se_3 : Role of strong spin-orbit interaction*, *Appl. Phys. Lett.*, **100** (2012) 082109.
 20. М.А.Коржуев, Л.Д.Иванова. *Некоторые новые физические эффекты, сопровождающие конверсию типа проводимости в халькогенидах висмута и сурьмы. Актуальные проблемы физики твердого тела. Сборник докладов Междисциплинарной научной конференции, Минск, 23-26 октября, (2007) 108-111.*
 21. К.Ш.Кахраманов, Р.М.Рошаль, Л.Н.Алиева, М.И.Касимов. *Влияние ионизированных и центральных дефектов на термоэлектрические свойства твердых растворов системы $\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{-In}_2\text{Se}_3$* , *Неорганические Материалы*, **24** (1988) 1954-1958.
 22. T.Siegrist, P.Jost, H.Volker, M.Woda, P.Merkelbach, C.Schlockermann, M.Wuttig. *Disorder-induced localization in crystalline phase-change materials*, *Nature Materials*, **10** (2011) 202-208.
 23. Н.А.Абдуллаев, Р.А.Сулейманов, М.А.Алджанов, Л.Н.Алиева. *О роли изгибных колебаний в процессах теплопереноса в слоистых кристаллах*, *Физика твердого тела*, **44** (2002) 1775-1779.
 24. Г.В.Меньшикова, С.В.Еремеев, Е.В.Чулков. *О происхождении состояний оверменни электронного газа на поверхности топологических изоляторов*, *Письма в ЖЭТФ*, **94** (2011) 110-115.
 25. M.G.Vernigori, T.V.Menshikova, S.V.Eremeev, E.V.Chulkov. *Ab initio study of 2DEG at the surface of topological insulator Bi_2Te_3* , *Письма в ЖЭТФ*, **95** (2012) 230-235.
 26. Y.S.Hor, A.J.Williams, J.G.Checkelsky, P.Routshan, J.Sco, Q.Xu, H.W.Zandbergen, A.Yazdani, N.P.Ong, R.J.Cava. *Superconductivity in $\text{Cu}_x\text{Bi}_2\text{Se}_3$ and its Implications for Pairing in the Undoped Topological Insulator*, *Phys. Rev. Lett.*, **104** (2010) 057001.
 27. Y.Ando, K.Segawa, S.Sasaki, M.Kriener. *Experimental studies of the topological superconductor $\text{Cu}_x\text{Bi}_2\text{Se}_3$* , *Journal of Physics: Conference Series*, **449** (2013) 012033.
 28. T.Kondo, Y.Nakashima, Y.Ota, Y.Shida, W.Malae, K.Okazaki, S.Shin, M.Kriener, S.Sasaki, K.Segawa, Y.Ando. *Anomalous Dressing of Dirac Fermions in the Topological Surface State of Bi_2Se_3 , Bi_2Te_3 , and Cu-Doped Bi_2Se_3* , *Phys. Rev. Lett.*, **110** (2013) 217601.
- AŞQARLANMIŞ BİSMUT TELLURİDİN XÜSUSİYYƏTLƏRİNƏ LAYLARARASI MÜBƏDİLƏNİN TƏSİRİ**
- S.Ş.GƏHRAMANOV, YUL.A.ABDULLAYEV, A.A.BƏDƏLOV, K.M.CƏFƏRLİ, N.A.ABDULLAYEV, K.Ş.GƏHRAMANOV**

Mis and indium ilə aşqarlanmış bismut telluridində $\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{-In}_2\text{Cu}$ kristal qafəs parametrlərinin və kinetik parametrlərinin temperaturdan asılılığında anomaliyalara kimyavi bəllantidəki dəyişikliklər və defekt mərkəzlərinin təsiri ilə izah olunur.

Kristal karkasının beş qatlı paketində metal və mərkəzi xalkogen təbəqəsi arasında elektron sıxlığının müəyyən bir temperatur aralığında yenidən bölüşdürülməsi, xətti genişlənmənin mənfii istilik əmsali ilə nəticəlanir. Kovalent bəllantının polarlığı və Bi-Te^2+ ionlarının məsafələrdəki azalma birbaşa laylarını qarşılıqlı təsir dərəcəsindən təsirlənir. Laylararası qarşılıqlı təsir enerjisinin dəyərində yaxınlaşdıqda istilik hərəkəti enerjisi bəllantıların spəsmasında və kristalın həcmində elektron sıxlığının paylanmasında dəlgilənmələrə səbəb olur.

INFLUENCE OF INTERLAYER INTERACTION ON THE PROPERTIES OF DOPED BISMUTH TELLURIDE

S.Sh.GAHRAMANOV, Y.A.ABDULLAYEV, A.A.BADALOV, K.M.JAFARLI,
N.A.ABDULLAYEV, K.Sh.GAHRAMANOV

Anomalies in the temperature dependence of the crystal lattice parameters and kinetic parameters of bismuth telluride doped with copper and indium $\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{-In,Cu}$ have been explained by changes in the chemical bond and the effect of defect centers.

The redistribution of the electron density between the metal and the central chalcogen layer in the five-layer stack - quinte of the crystal lattice, at a certain temperature range, lead to a negative thermal coefficient of linear expansion. The polarity of the covalent bond and the decrease in the Bi-Te⁽²⁾ interatomic distances have been directly affected by the magnitude of the interlayer interaction. The energy of thermal motion when approaching the value of the energy of interlayer interaction lead to deviation of bonds and to fluctuations in the distribution of electron density in the bulk of the crystal.