

МЕТАЛЛИЧЕСКИЕ ПОВЕРХНОСТИ И ПЛЁНКИ

PACS numbers: 61.66.Fn, 61.72.Qq, 68.35.Ct, 68.37.Ps, 68.55.Nq, 72.20.Pa

Дефекты пластинчатых фаз эвтектик $\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{--Te}$

М. А. Рамазанов, Ф. К. Алескеров*, К. Ш. Кахраманов*, С. А. Набиева*

*Бакинский государственный университет,
ул. З. Халилова, 23,
1148 Баку, Азербайджан*
**НПО «Селен» НАН Азербайджана,
ул. З. Халилова, 576,
1141 Баку, Азербайджан*

Изучена морфология поверхности эвтектики систем $\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{--Te}$, имеющая пластинчатые фазы из Bi_2Te_3 и теллура. Поверхность (0001) фазы Bi_2Te_3 самоорганизована из nanoостровков, а теллуридные пластины имеют трёхмерные поры. Ориентация фаз в приграничных областях приводит к супраструктурным образованиям из элементов Bi_2Te_3 и Te. При этом возрастает дефектность в расположении атомов между пластинами фаз, обуславливая упругую деформацию субструктур. Обнаружена неаддитивность термо-эдс и электропроводности эвтектики по сравнению с её компонентами: термо-эдс и электропроводность возрастают. Это также свидетельствует в пользу супрамолекулярной концепции эвтектики $\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{--Te}$.

Вивчено морфологію поверхні евтектики систем $\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{--Te}$, яка має пластинчасті фази з Bi_2Te_3 та телуру. Поверхня (0001) фази Bi_2Te_3 самоорганізована з nanoострівців, а телуридні пластини мають тривимірні пори. Орієнтація фаз у примежових областях приводить до супраструктурних утворень з елементів Bi_2Te_3 та Te. До того ж зростає дефектність у розташуванні атомів між пластинами фаз, що зумовлює пружну деформацію субструктур. Виявлено неадитивність термо-ерс і електропровідності евтектики порівняно з її компонентами: термо-ерс і електропровідність збільшуються. Це також свідчить на користь супрамолекулярної концепції евтектики $\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{--Te}$.

Morphology of the surface of eutectic of the $\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{--Te}$ systems is investigated. This eutectic has lamellar phases of Bi_2Te_3 and tellurium. The (0001) surface of Bi_2Te_3 phase has self-organized nanoislands, and telluride plates have 3D-pores. The orientation of the phases in the near-boundary areas leads to formation of suprastructures of these elements (Bi_2Te_3 and Te). As a result, the imperfection in the arrangement of atoms between the phase plates is increased that causes an elastic deformation of the substructures. Nonadditivi-

ty of thermoelectric power and conductivity of eutectic is detected in comparison with its components; thermoelectric power and electrical conductivity increase. Thus, the supramolecular concept of B_2Te_3 -Te eutectic is supported.

Ключевые слова: морфология поверхности, дефекты, супраструктуры, пластинчатые фазы, эвтектика.

(Получено 5 ноября 2013 г.; окончат. вариант — 15 сентября 2014 г.)

1. ВВЕДЕНИЕ

В работах [1–20] представлены свидетельства в пользу супрамолекулярной концепции эвтектик, учитывающей взаимодействие несоизмерных субструктур и раскрывающей механизмы образования супрамолекулярных эвтектических ансамблей в пограничных слоях. В этих статьях наряду с данной концепцией рассмотрены также электронное строение и кристаллизационные процессы в эвтектиках.

Анализируя свойства и микроструктуру направленно выращенных эвтектик, можно прийти к выводу, что преимущественная ориентация развивается путем конкурирующего роста, в процессе которого зерна, с несопадающей ориентацией, поворачиваются до тех пор, пока не будет достигнуто оптимальное направление роста [1–3].

Полученные результаты в [22–27] позволили сделать вывод, что в эвтектических сплавах, по сравнению с исходными компонентами, действительно происходит перераспределение электронной плотности. В результате чего между атомами разных фаз на границе возникает связь, сводящаяся к обобществлению электронов. А между атомами внутри каждой фазы в приграничной области связь ослабевает.

Авторами [24] предпринята попытка дать количественную зависимость общей микротвердости эвтектик Bi_2Te_3 -Te от скорости кристаллизации и наименьшего периода расположения пластинчатых фаз.

В кристаллах $A_2B_3^{VI}$ на поверхности (0001) формируются наноструктуры (НО) различных размеров [25–27]. Сохраняются ли такие морфологические особенности между фазами эвтектик $A_2B_3^{VI}$ -Te, в частности, между квинтетами в Bi_2Te_3 и другой фазой (Te) предстоит еще выяснить.

Расположение атомов в кристаллической структуре $A_2B_3^{VI}$, объединенных в «блоки», называют «сэндвичами» или квинтетами. Структура пятислойного пакета-квинтета состоит из следующих слоев: $Te^{(1)}-Bi-Te^{(2)}-Bi-Te^{(1)}$ – ... (см. рис. 1), в которых образуются трехмерные дефекты, создающие дополнительные напряжения.

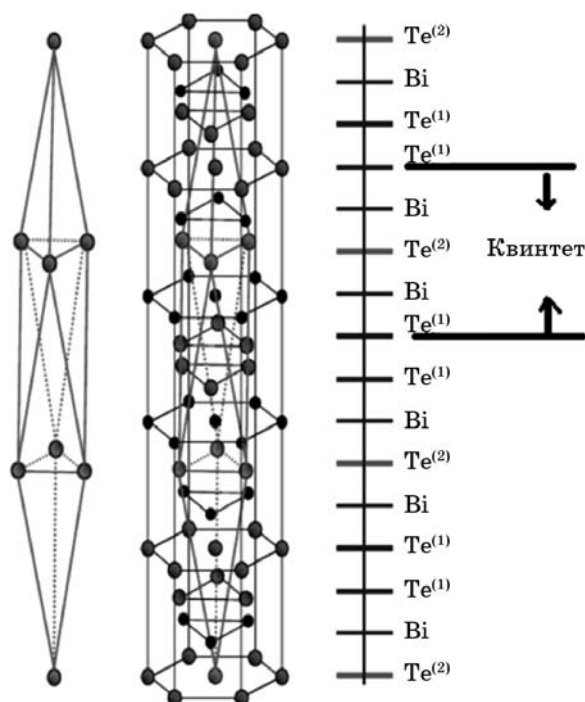


Рис. 1. Кристаллическая структура слоистого Bi_2Te_3 .

Такие напряжения могут привести к нестабильности слоев с нескомпенсированными связями относительно деформации изгиба с образованием полых структур [28, 29]. Представляют интерес рассмотрение микротрубчатых структур в слоистом ($\text{CdI}_2\text{-BiI}_3$) и предложенного механизма их роста в порах, формирующихся в объеме вследствие различия валентностей Cd^{2+} и примеси Bi^{3+} [30]. Аналогичные поры различных форм, типов и размеров могут проявляться и в слоистых кристаллах типа $\text{A}_2\text{B}_3^{\text{VI}}$ [31].

Трехмерные или объемные дефекты — это микро- и макродефекты, которые представляют собой изолированные объемы в кристалле, существенно превышающие объем элементарной ячейки. К таким дефектам относятся скопления вакансий, образующие поры и каналы, а также декорирующие частицы, оседающие на различных дефектах, скопления примесей в виде секторов и зон роста.

2. СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫЕ КОНЦЕПЦИИ В ТЕОРИИ ЭВТЕКТИК

Основу этой концепции составляет положение о том, что в эвтектическом сплаве, содержащем фазы А и В (в двухкомпонентной си-

стеме), необходимо учитывать взаимодействие этих фаз [32]. Результатом такого взаимодействия может быть образование упорядоченных микрообластей (неавтономных фаз), подобных супрамолекулярным ансамблям.

Основные положения и современное состояние теории эвтектик однозначно указывают на то, что границы раздела фаз в кристаллизованных состояниях эвтектического сплава представляют собой упорядоченные микрообласти (у разных авторов они определяются как кластеры, микрогруппировки, ассоциации, квазимолекулы, фрагменты, неавтономные фазы (НФ) и др.).

Эвтектические супермолекулярные ансамбли формируются как неавтономные фазы, т.е. фазы, образующиеся вблизи контактной поверхности взаимодействующих субструктур [34–37].

Неавтономные фазы — поверхностные образования нанометрового (субмикронного) размера, которые являются продуктами химической модификации и структурной реконструкции поверхностных слоев кристаллов. Термин «неавтономная фаза» заимствован из физикохимии поверхностных явлений и микрогетерогенных систем [38]. Под НФ мы понимаем объекты, расположенные на поверхности кристалла. Этот подход идейно близок к концепции трехмерного переходного слоя, за которым мы сохраняем определение «неавтономной фазы», имея в виду невозможность его самостоятельного существования. Неавтономные фазы неоднородны по нормали к поверхности кристалла и способны изменять свой состав по сравнению с обычными и находятся в локальном равновесии с обеими контактирующими с ней фазами [38].

В зависимости от потенциала взаимодействия, несоразмерности кристаллических решеток субструктур А и В, их жесткости и протяженности внешних механических воздействий могут быть созданы условия образования дефектных композитов — НФ с измененными параметрами решеток. Существование таких фаз подтверждено литературными данными, в том числе экспериментальными результатами авторов работ [32, 33]. Механизмы самоорганизации таких ансамблей обсуждены с привлечением одномерной статической модели Френкеля–Конторовой [34]. В качестве параметров задачи в расчетах был использован параметр несоразмерности подсистем, их подробности даны в [34].

Анализ работ [14, 20–23, 32–37], посвященных строению и свойствам эвтектических сплавов, позволяет считать, что предполагаемая концепция соответствует многочисленным феноменологическим данным, но противоречит классическим теоретическим представлениям эвтектик как механических смесей [1–6], что необходимо пересмотреть. В этом отношении представляет интерес рассмотрение эвтектик на основе $A_2^V B_3^{VI} - Te$.

Целью работы является выявление морфологических особенно-

стей поверхностей фаз супраструктур с нанобъектами, составляющих эвтектику $\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{-Te}$ и их влияние на термоэлектрические параметры.

Для достижения данной цели необходимо было решить следующие задачи: вырастить кристаллы эвтектики, изучить морфологию и состав поверхности фаз методом атомно-силовой микроскопии (АСМ) и рентгеновской дифрактометрии (РД), исследовать термоэлектрические параметры эвтектики.

3. ЭКСПЕРИМЕНТ И ЕГО ОБСУЖДЕНИЕ

Методика получения образцов с нанобъектами между фазами и метод исследования морфологии их поверхности на АСМ такие же, что и в [26]. Температура плавления эвтектики $\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{-Te}$ и ее состав соответствуют [28]: 686 К (состав Bi_2Te_3 90% мол.-Te 10% мол.). Образцы эвтектики выращивались методом направленной вертикальной кристаллизации при скорости $v = 0,1$ см/ч.

В процессе роста, а также при самоорганизации фаз между слоями, в слоистых кристаллах развиваются напряжения, обусловленные различием их характеристик. Внутри блока атомы связаны прочными ковалентными связями, тогда как между квинтетами действуют ван-дер-ваальсовы силы, и тем самым создаются условия для деформации. Такие же блоки-квинтеты сохраняются в фазе из Bi_2Te_3 в эвтектике $\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{-Te}$. В качестве характеристик соприкасающихся фазных пластин в первую очередь можно рассматривать сформированные в них объемные дефекты. Напряжения между фазами кристаллической решетки $\text{A}_2^{\text{V}}\text{B}_3^{\text{VI}}$ развиваются и в межфазной области. Сдвиг элементов супраструктур эвтектик друг относительно друга происходит легко, вследствие чего под действием внутренних сжимающих и растягивающих напряжений возникают различные деформации, приводящие к трехмерным дефектам, предположительно имеющим усадочный механизм образования. Естественно, что в $\text{A}_2^{\text{V}}\text{B}_3^{\text{VI}}\text{-Te}$ возможно образование усадочных дефектов (пористости). Известно, что на усадочные процессы в широкоинтервальных сплавах, склонных к объемному затвердеванию, особенно сильно влияют технологические факторы. В таких сплавах соотношение между объемом пор и усадочной раковинной может изменяться в очень широких пределах. В связи с этим все зависимости усадочных и других литейных свойств от положения сплава на диаграмме состояния справедливы только в условиях постоянства технологических факторов [37].

Склонность к возникновению таких дефектов в $\text{A}_2^{\text{V}}\text{B}_3^{\text{VI}}\text{-Te}$ высока, однако для их выявления необходимы дополнительные исследования.

Рассмотрим морфологию поверхности фаз, составляющих эвтек-

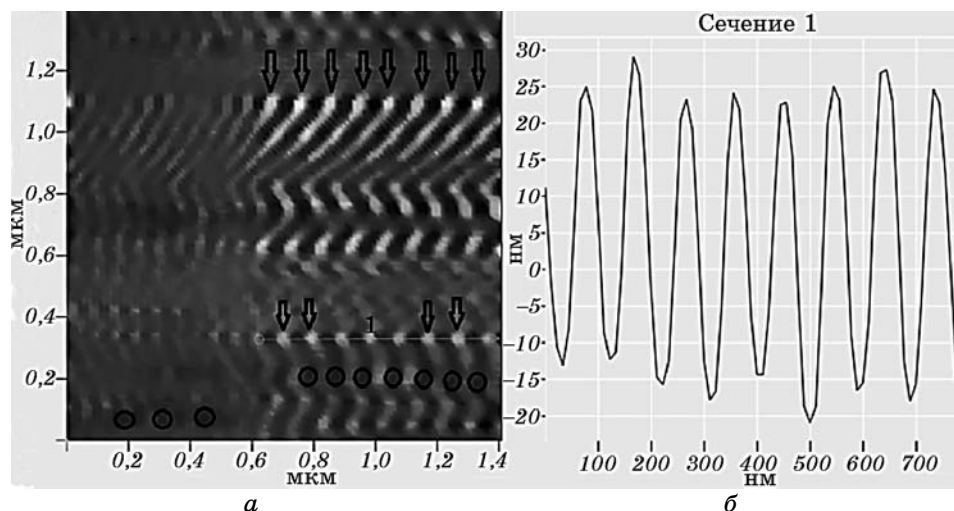


Рис. 2. Двумерное АСМ-изображение расколотой поверхности (0001) эвтектики $\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{-Te}$ (а) и профилограмма вдоль линии 1 (б).

тику $\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{-Te}$: 1 — возможные НО на поверхности (0001) Bi_2Te_3 (фазы эвтектики), 2 — различные типы пор на поверхности (001)Te (другой фазы).

На рисунке 2 представлена морфология поверхности одной из фаз, состоящей из соединения Bi_2Te_3 (рис. 2, а). Рассматриваемая поверхность (0001) Bi_2Te_3 шероховатая, причем эта шероховатость упорядочена: поверхность состоит из НО высотой до 25 нм (рис. 2, б). НО отмечены вертикальными стрелками, а поры выделены кругами (см. рис. 2 и 3).

Видно, что НО на поверхности (0001) (см. рис. 3, сверху) фазы Bi_2Te_3 распределены упорядоченно. На рисунках 4 и 5 представлено расположение нанопор на поверхности (001)Te данной эвтектики.

На рисунке 5 дано АСМ-изображение нанообъектов на поверхности (001) фазы Te в эвтектике с другим размером пор. Данная поверхность покрыта микропорами (они отмечены большими кругами). В Bi_2Te_3 одновременно возникают винтовые дислокации в базисной плоскости скольжения, образующие сетки и вакансионные кольца [31] — подобные нанопорам фрагменты, которые представлены на рис. 4–6. Снятая по сечению 1 профилограмма (см. рис. 5) показывает размеры нанопор (эти углубления выделены вертикальными стрелками): левая пора имеет глубину $\cong 40$ нм, а правая $\cong 45$ нм.

На рисунке 6 линиями выделены поры большего размера. Верхняя часть данного дефекта имеет размер порядка 200 нм (рис. 6), по классификации их можно отнести к макропорам.

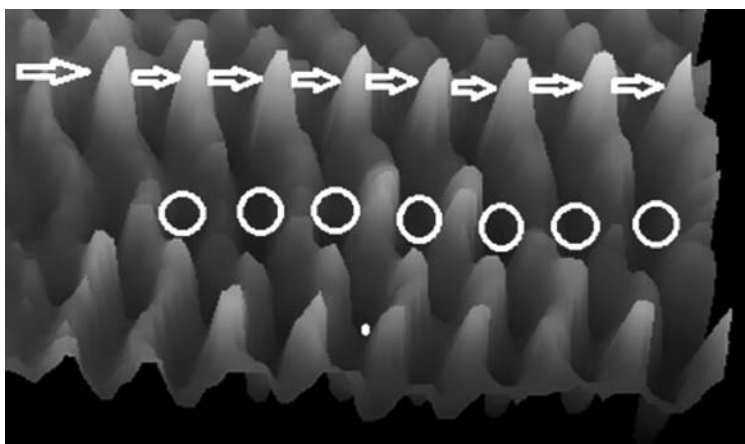


Рис. 3. Трехмерное АСМ-изображение поверхности (0001) фазы, состоящей из пластин Bi_2Te_3 . Единичные НО отмечены горизонтальными стрелками.

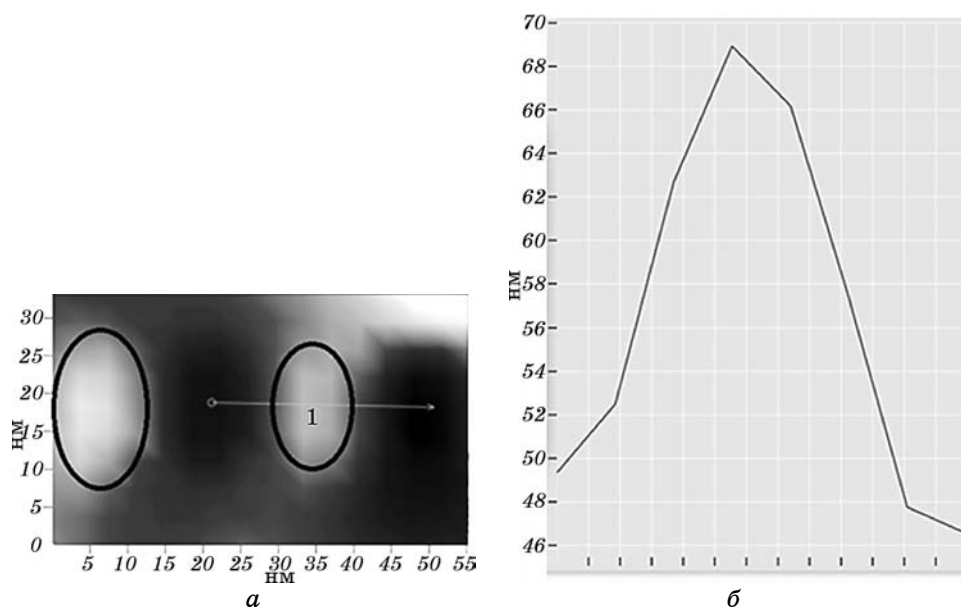


Рис. 4. Двухмерное АСМ-изображение поверхности Te в эвтектике (а) и профилограмма наноструктуры справа (б).

Особенность межфазных границ такова: поверхность (0001) фазы Bi_2Te_3 состоит из НО, а поверхность второй фазы (Te) имеет трехмерные поры.

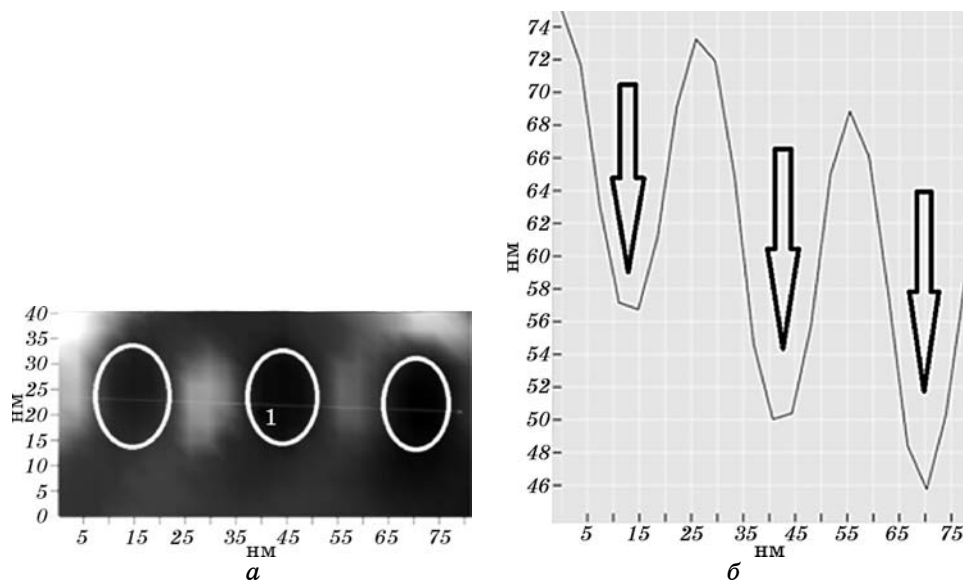


Рис. 5. Фрагмент двухмерного АСМ-изображения нанопор на теллуридной поверхности (001) в эвтектике (а); их профилограмма (б).

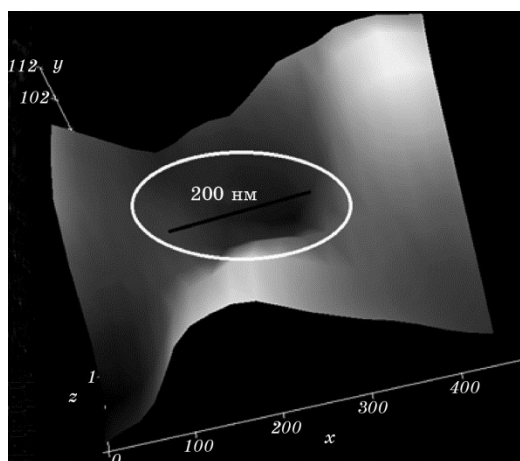


Рис. 6. Фрагмент изображения объемной поры на теллуридной поверхности (001) эвтектики $\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{-Te}$.

Как видно из АСМ-изображений в эвтектике $\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{-Te}$ процесс самоорганизации при формировании межфазных границ приводит к возникновению дефектов различных размеров: нанопоры имеют размеры 5–6 нм, размеры других микродефектных углублений $\cong 18\text{--}30$ нм.

Можно предположить существование особых межфазных стыков между плоскостями обеих фаз Bi_2Te_3 и Te : НО формируются в процессе совместного роста эвтектики, прорастая в дефектные поры пластин теллура (эти нанообразования выделены на рис. 4, 5). Плоскости соприкосновения, по которым устанавливаются ориентационные соотношения между фазами эвтектики $\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{-Te}$, на самом деле представляют собой супраструктуры с взаимопроникающими дефектами.

Взаимодействие атомов граничных областей фаз может привести к изменению термоэлектрических свойств (термо-эдс α и электропроводность σ) данной эвтектики: $\alpha = 280$ мкВ/К, $\sigma = 500$ Ом⁻¹·см⁻¹. Эти значения α и σ превосходят таковые для фазовых составляющих эвтектик, т.е. здесь нарушается аддитивность α и σ по отношению к свойствам составляющих их субструктур: $\alpha_1 = 200\text{--}220$ мкВ/К, $\sigma_1 = 800\text{--}1000$ Ом⁻¹·см⁻¹ для Bi_2Te_3 и $\alpha_2 = 190\text{--}210$ мкВ/К, $\sigma_2 = 20\text{--}40$ Ом⁻¹·см⁻¹ для Te .

Возникновение физико-химической связи между фазами может являться непосредственной причиной срастания этих фаз по энергетически выгодным направлениям. При этом из-за неполного соответствия параметров решеток фаз, в местах сопряжения в эвтектических сплавах $\text{A}_2^{\text{V}}\text{B}_3^{\text{VI}}\text{-Te}$ развиваются значительные механические напряжения, которые достигают максимального значения на межфазной границе в местах контактов НО с порами. Энергетическое состояние атомов в граничных слоях фаз существенно отличается от состояния атомов в объеме этих фаз и в соответствующих отдельных кристаллах.

На рисунке 7 дан фрагмент АСМ-изображения нанопоры на поверхности (001)Te в эвтектике $\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{-Te}$ (слева) и профилограмма микропоры (справа) — это поры тупикового типа субмикронного размера.

Согласно представлениям о комплексобразовании в растворах [31] с ростом концентрации растворенного компонента возрастает вероятность образования примесных комплексов в Bi_2Te_3 из фрагментов гексагонального теллура. Учитывая большую гибкость валентных связей в теллуре, можно ожидать наличие транс- и цис-конфигураций кристаллических комплексов. В кристаллах Bi_2Te_3 наблюдаются дефекты супраструктуры, характерные для слоистого материала.

Для наглядности на рисунке 8 нами приведена схема срастания «поверхностной» фазы гексагонального Te с поверхностью кристалла Bi_2Te_3 параллельной плоскости (0001) [31].

Кристаллическая структура поверхностной фазы (имеются в виду фазы составляющие эвтектику $\text{A}_2^{\text{V}}\text{B}_3^{\text{VI}}$) определяет кристаллографию примесных комплексов. В схеме на рисунке 8 атомы сегрегированного Te приняты в качестве атомов теллуридной фазы.

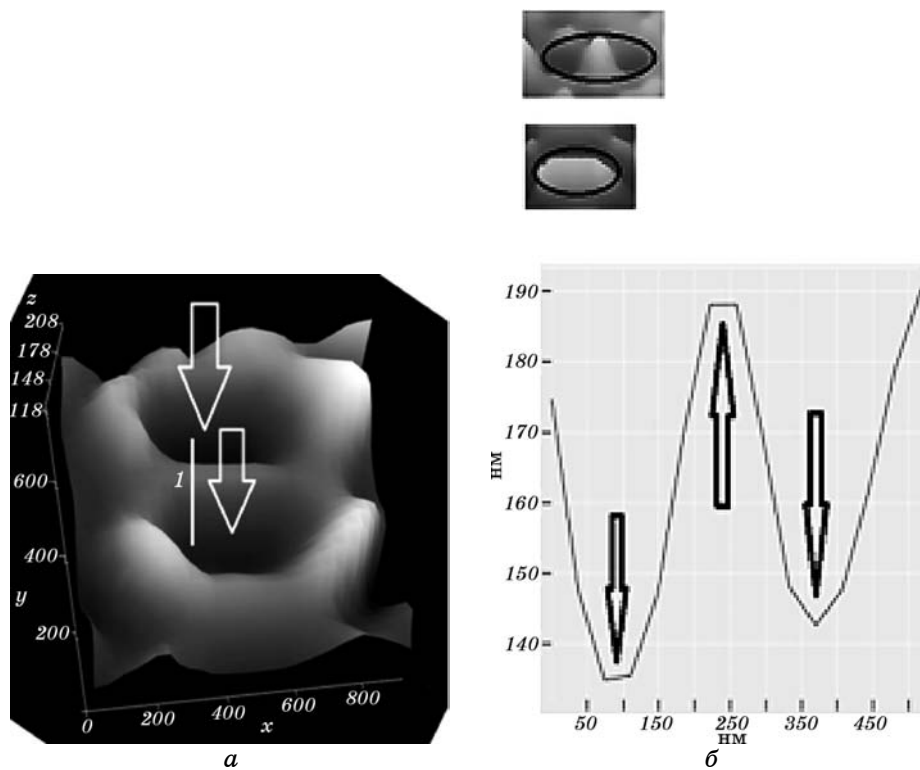


Рис. 7. Фрагмент АСМ-изображения нанопор на теллуридной поверхности (одной из фаз эвтектики $\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{-Te}$) (а); профилограмма нанопор (б).

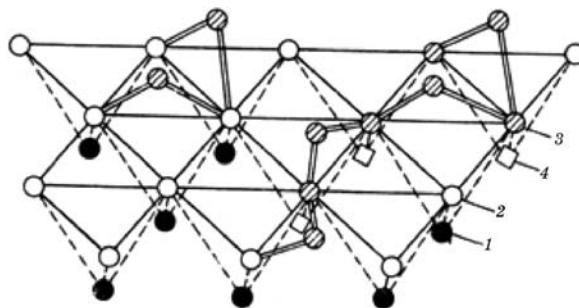


Рис. 8. Предполагаемая схема расположения атомов Те в слое на поверхности $(0001)\text{Bi}_2\text{Te}_3$: 1 — атомы Bi; 2 — атомы Те, принадлежащие фазе Bi_2Te_3 ; 3 — атомы, составляющие переходную фазу, состоящие из теллура; 4 — вакансии. Такое размещение атомов Те в сегрегационном слое на поверхности $(0001)\text{Bi}_2\text{Te}_3$ дано в [31].

Расположение атомов Bi, Te и вакансий на поверхности (0001)

отмечено в подписи к рисунку. Причем фазы теллура в эвтектике располагаются между квинтетами ($\text{Te}^{(1)}\text{-Bi-Te}^{(2)}\text{-Bi-Te}^{(1)}$) другой фазы (Bi_2Te_3) через определенное количество слоев.

Однако состав и структура теллура в эвтектике, согласно РД-рефлексам (см. рис. 9–10), не меняется. Возникшие поры (по АСМ-изображениям) сказываются только на морфологии поверхности $(001)\text{Te}$. По типу эти поры можно отнести к локализованным, от-

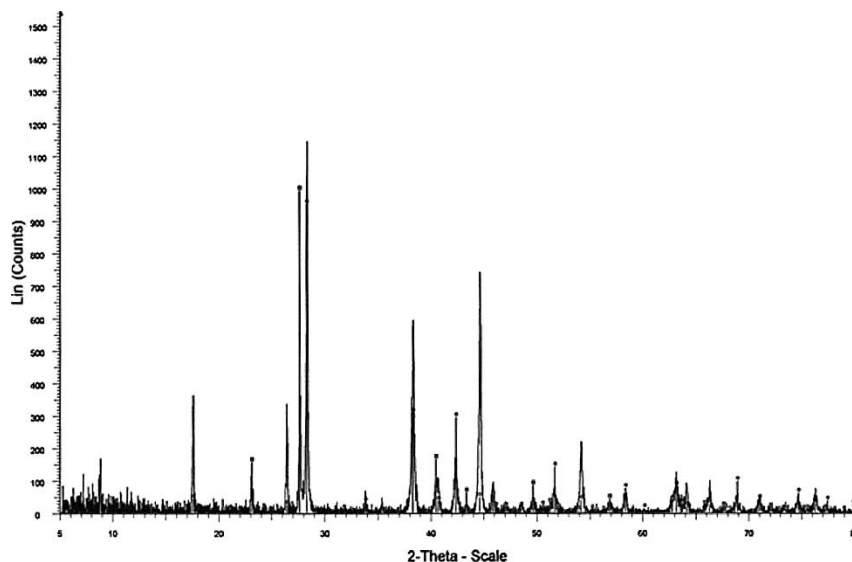


Рис. 9. Рентгенодифрактограмма эвтектики $\text{Bi}_2\text{Te}_3 + \text{Te}$.

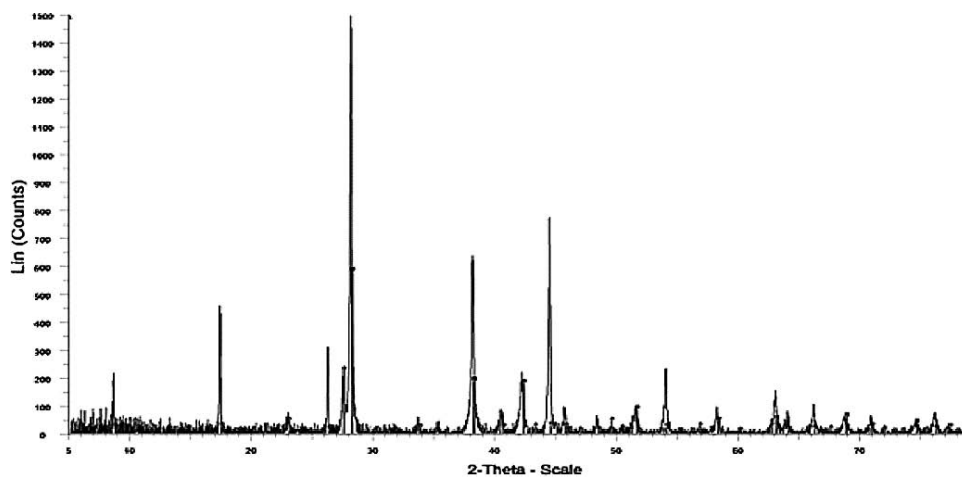


Рис. 10. Рентгенодифрактограмма чистого теллура.

крытым, тупиковым.

4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Показана возможность самоорганизации взаимодействующих субструктур (фаз) Bi_2Te_3 с НО и Те с тупиковыми порами в эвтектике Bi_2Te_3 -Те. Анализ морфологии и свойств фаз закристаллизовавшихся эвтектик Bi_2Te_3 -Те позволяет рассматривать их как класс НФ: между атомами $\text{Te}^{(1)}$ в $\text{A}_2\text{B}_3^{\text{VVI}}$ и атомами Те во второй фазе на границах реализуется взаимодействие дефектных элементов-наноостровков и пор супраструктур. АСМ-изображения морфологии межфазных поверхностей в эвтектиках $\text{A}_2\text{B}_3^{\text{VVI}}$ -Те экспериментально выявили трехмерные тупиковые поры (субмикропоры, микро- и макропоры) и НО на пластинах, составляющие фазы эвтектики. При кристаллизации гексагонального (чистого) Те поры подобного рода не наблюдаются. Шероховатость поверхностей фаз эвтектики при стоке вакансий играет особую роль в образовании пор на теллуридных пластинах, но не меняет структурные особенности поверхности, что подтверждается РД-исследованиями.

Фазы эвтектики Bi_2Te_3 -Те прорастают друг в друга в процессе совместной кристаллизации. Формирование фаз осуществляется посредством их парного роста с образованием дендритных ветвей, которые отмечены на АСМ-изображениях как наноостровки.

Причиной неаддитивности термоэлектрических свойств (σ и α) может являться результат взаимодействия межфазных границ, весьма развитых в эвтектике Bi_2Te_3 -Те, что служит важным фактором при использовании данной эвтектики в коммутационном переходе в термоэлементах.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. L. G. Devis and A. Hellawell, *Philos. Mag.*, **19**, No. 162: 1285 (1969); *ibidem*, **22**, No. 180: 1255 (1970).
2. Б. Чалмерс, *Теория затвердевания* (Москва: Металлургия: 1968).
3. Ю. Н. Таран, И. С. Митрошниченко, И. М. Гелушко, *ДАН СССР*, **193**: 43 (1970).
4. G. C. Weatherly, *Metal. Sci. J.*, **2**, No. 1: 25 (1968).
5. H. E. Cline, J. L. Walter, and E. F. Koch, *Acta Met.*, **19**, No. 5: 405 (1971).
6. R. H. Hopkins and R. Kossowsky, *Acta Met.*, **19**, No. 3: 203 (1971).
7. Л. К. Савицкая, Л. С. Деревягина, Л. М. Буткевич, Т. Н. Сафонова, *Неорган. материалы*, **18**, № 7: 256 (1982).
8. Л. С. Савченко, *Журнал неорган. химии*, **4**, вып. 2: 417 (1959).
9. В. В. Назаренко, *Украинский химический журнал*, **50**, № 2: 169 (1984).
10. К. Ш. Кахраманов, Г. Д. Султанов, *Изв. АН АзССР. Сер. физ.-техн. и мат. наук*, № 6: 320 (1980).
11. Я. И. Дутчак, И. В. Кавич, П. И. Шевчук, В. Г. Синюшко, *Неорган. материа-*

- лы, **12**, № 4: 589 (1976).
12. Я. И. Дутчак, М. В. Кавич, П. И. Шевчук, *Украинский физический журнал*, **22**: 822 (1977).
 13. Г. В. Самсонов, Я. И. Дутчак, И. В. Кавич, *Доклады АН УССР. Сер. А*, № 5: 445 (1976).
 14. К. Ш. Кахраманов, В. В. Дидык, *Металлофизика*, **3**, № 2: 31 (1981).
 15. Д. К. Белащенко, *Физическая металлургия металлургических процессов* (Москва: МИСиС: 1966), вып. 41, с. 44.
 16. В. М. Залкин, *Журнал физ. химии*, **57**, № 2: 499 (1983).
 17. В. М. Залкин, *Журнал физ. химии*, **46**, № 1: 8 (1972).
 18. В. М. Залкин, *Журнал физ. химии*, **58**, № 6: 1320 (1981).
 19. М. Х. Шоршоров, А. С. Тихонов, С. И. Булат, К. П. Гуоров, Н. И. Надирашвили, В. И. Антипов, *Сверхпластичность металлических материалов* (Москва: Наука: 1973).
 20. К. Ш. Кахраманов, Р. М. Рошаль, А. П. Алиева, *Изв. АН АзССР. Сер. физ.-техн. и мат. наук*, № 6: 53 (1983).
 21. К. Ш. Кахраманов, *Неорганические материалы*, **17**, № 7: 1203 (1981).
 22. К. Ш. Кахраманов, Р. М. Рошаль, В. В. Дидык, *Неорганические материалы*, **19**, № 10: 1613 (1983).
 23. К. Ш. Кахраманов, Р. М. Рошаль, *Неорганические материалы*, № 10: 1615 (1986).
 24. В. В. Леонов, Е. Н. Чунарев, *Физ. мет. металловед.*, **46**, вып. 1: 156 (1978).
 25. Ф. К. Алескеров, С. Ш. Кахраманов, М. М. Асадов, К. Ш. Кахраманов, *Конденсированные среды и межфазные границы*, **11**, № 4: 277 (2009).
 26. Ф. К. Алескеров, К. Ш. Кахраманов, С. Ш. Кахраманов, *Неорганические материалы*, **48**, № 5: 536 (2012).
 27. М. К. Житинская, Л. Д. Иванова, С. А. Немов, С. А. Рыков, Т. Е. Свечникова, *Сб. Трудов XI Межгосударственного семинара «Термоэлектрики и их применения» (25–27 октября 2008 г., Санкт-Петербург)*, с. 83.
 28. Н. Х. Абрикосов, В. Ф. Банкина, Л. В. Порецкая, Е. В. Скуднова, С. Н. Чижевская, *Полупроводниковые халькогениды и сплавы на их основе* (Москва: Наука: 1975).
 29. R. Tenne, *Adv. Mater.*, **7**: 965 (1995).
 30. И. М. Болеста, И. Н. Ровецкий, И. Д. Карбовник, М. В. Партика, *Письма в ЖТФ*, **39**, вып. 10: 29 (2013).
 31. Т. А. Смородина, Н. Н. Шефтал, А. П. Цуранов, *Вхождение примесных центров в кристаллический слой полупроводников* (Москва: Наука: 1986).
 32. В. С. Первов, И. Д. Михейкин, Е. В. Махонина, В. Д. Буцкий, *Успехи химии*, **72**, № 9: 852 (2003).
 33. F. K. Aleskerov, S. Sh. Kakhramanov, E. D. Moroydor, and M. G. Pishkin, *Fizika*, **XIII**, No. 5: 52 (2007).
 34. И. Д. Михейкин, М. Ю. Кузнецов, Е. В. Махонина, В. С. Первов, *Доклады Академии наук*, **376**, № 6: 785 (2001).
 35. В. С. Первов, Е. В. Махонина, *Успехи химии*, **69**, № 6: 528 (2000).
 36. В. С. Первов, И. Д. Михейкин, Я. В. Шапило, Е. В. Махонина, *Журнал неорганической химии*, **52**, № 4: 580 (2007).
 37. А. А. Бочвар, О. С. Жадаева, *Юбилейный сборник трудов Московского института цветных металлов* (Москва: Металлургиздат: 1976), вып. 9.
 38. А. И. Русанов, *Фазовые равновесия и поверхностные явления* (Ленинград: Химия: 1967).

REFERENCES

1. L. G. Devis and A. Hellawell, *Philos. Mag.*, **19**, No. 162: 1285 (1969); *ibidem*, **22**, No. 180: 1255 (1970).
2. B. Chalmers, *Teoriya Zatverdevaniya (Theory of Solidification)* (Moscow: Metallurgiya: 1968) (in Russian).
3. Yu. N. Taran, I. S. Mitroshnichenko, and I. M. Gelushko, *DAN SSSR*, **193**: 43 (1970) (in Russian).
4. G. C. Weatherly, *Metal. Sci. J.*, **2**, No. 1: 25 (1968).
5. H. E. Cline, J. L. Walter, and E. F. Koch, *Acta Met.*, **19**, No. 5: 405 (1971).
6. R. H. Hopkins and R. Kossowsky, *Acta Met.*, **19**, No. 3: 203 (1971).
7. L. K. Savitskaya, L. S. Derevyagina, L. M. Butkevich, and T. N. Safonova, *Neorgan. Materialy*, **18**, No. 7: 256 (1982) (in Russian).
8. L. S. Savchenko, *Zhurnal Neorgan. Khimii*, **4**, Iss. 2: 417 (1959) (in Russian).
9. V. V. Nazarenko, *Ukrainskiy Khimicheskii Zhurnal*, **50**, No. 2: 169 (1984) (in Russian).
10. K. Sh. Kakhramanov and G. D. Sultanov, *Izv. AN AzSSR. Ser. Fiz.-Tekhn. i Mat. Nauk*, No. 6: 320 (1980) (in Russian).
11. Ya. I. Dutchak, I. V. Kavich, P. I. Shevchuk, and V. G. Sinyushko, *Neorgan. Materialy*, **12**, No. 4: 589 (1976) (in Russian).
12. Ya. I. Dutchak, M. V. Kavich, and P. I. Shevchuk, *Ukrayinskiy Fizicheskii Zhurnal*, **22**: 822 (1977) (in Russian).
13. G. V. Samsonov, Ya. I. Dutchak, and I. V. Kavich, *Doklady AN USSR. Ser. A*, No. 5: 445 (1976) (in Russian).
14. K. Sh. Kakhramanov and V. V. Didyk, *Metallofizika*, **3**, No. 2: 31 (1981) (in Russian).
15. D. K. Belashchenko, *Fizicheskaya Metallurgiya Metallurgicheskikh Protsesov (Physical Metallurgy of Metallurgical Processes)* (Moscow: MISiS: 1966), Iss. 41, p. 44 (in Russian).
16. V. M. Zalkin, *Zhurnal Fiz. Khimii*, **57**, No. 2: 499 (1983) (in Russian).
17. V. M. Zalkin, *Zhurnal Fiz. Khimii*, **46**, No. 1: 8 (1972) (in Russian).
18. V. M. Zalkin, *Zhurnal Fiz. Khimii*, **58**, No. 6: 1320 (1981) (in Russian).
19. M. Kh. Shorshorov, A. S. Tikhonov, S. I. Bulat, K. P. Gurov, N. I. Nadirashvili, and V. I. Antipov, *Sverkhplastichnost' Metallicheskih Materialov (Superplasticity of Metal Materials)* (Moscow: Nauka: 1973) (in Russian).
20. K. Sh. Kakhramanov, R. M. Roshal', and A. P. Alieva, *Izv. AN AzSSR. Ser. Fiz.-Tekhn. i Mat. Nauk*, No. 6: 53 (1983) (in Russian).
21. K. Sh. Kakhramanov, *Neorgan. Materialy*, **17**, No. 7: 1203 (1981) (in Russian).
22. K. Sh. Kakhramanov, R. M. Roshal', and V. V. Didyk, *Neorgan. Materialy*, **19**, No. 10: 1613 (1983) (in Russian).
23. K. Sh. Kakhramanov and R. M. Roshal', *Neorgan. Materialy*, No. 10: 1615 (1986) (in Russian).
24. V. V. Leonov and E. N. Chunarev, *Fiz. Met. Metalloved.*, **46**, Iss. 1: 156 (1978) (in Russian).
25. F. K. Aleskerov, S. Sh. Kakhramanov, M. M. Asadov, and K. Sh. Kakhramanov, *Kondensirovannye Sredy i Mezhfaznye Granitsy*, **11**, No. 4: 277 (2009) (in Russian).
26. F. K. Aleskerov, K. Sh. Kakhramanov, and S. Sh. Kakhramanov, *Neorgan. Materialy*, **48**, No. 5: 536 (2012) (in Russian).

27. M. K. Zhitinskaya, L. D. Ivanova, S. A. Nemov, S. A. Rykov, and T. E. Svechnikova, *Proc. of XIth International Seminar 'Termoelektriki i Ikh Primeneniya (Thermoelectric Materials and Their Applications)'* (October 25–27, 2008, Saint Petersburg, Russia), p. 83 (in Russian).
28. N. Kh. Abrikosov, V. F. Bankina, L. V. Poretskaya, E. V. Skudnova, and S. N. Chizhevskaya, *Poluprovodnikovye Khal'kogenidy i Splavy na Ikh Osnove (Semiconductor Chalcogenides and Alloys Based on Them)* (Moscow: Nauka: 1975) (in Russian).
29. R. Tenne, *Adv. Mater.*, **7**: 965 (1995).
30. I. M. Bolesta, I. N. Rovetskiy, I. D. Karbovnik, and M. V. Partika, *Pis'ma v ZhTF*, **39**, Iss. 10: 29 (2013) (in Russian).
31. T. A. Smorodina, N. N. Sheftal', and A. P. Tsuranov, *Vkhozhdenie Primesnykh Tsentrov v Kristallicheskiy Sloy Poluprovodnikov (Inclusion of Impurity Centers into Crystalline Layers of Semiconductors)* (Moscow: Nauka: 1986) (in Russian).
32. V. S. Pervov, I. D. Mikheykin, E. V. Makhonina, and V. D. Butskiy, *Uspekhi Khimii*, **72**, No. 9: 852 (2003) (in Russian).
33. F. K. Aleskerov, S. Sh. Kakhramanov, E. D. Moroydor, and M. G. Pishkin, *Fizika*, **XIII**, No. 5: 52 (2007).
34. I. D. Mikheykin, M. Yu. Kuznetsov, E. V. Makhonina, and V. S. Pervov, *Doklady Akademii Nauk*, **376**, No. 6: 785 (2001) (in Russian).
35. V. S. Pervov and E. V. Makhonina, *Uspekhi Khimii*, **69**, No. 6: 528 (2000) (in Russian).
36. V. S. Pervov, I. D. Mikheykin, Ya. V. Shapilo, and E. V. Makhonina, *Zhurnal Neorganicheskoy Khimii*, **52**, No. 4: 580 (2007) (in Russian).
37. A. A. Bochvar and O. S. Zhadaeva, *Yubileynyy Sbornik Trudov Moskovskogo Instituta Tsvetnykh Metallov (Jubilee Collection Papers of Moscow Institute of Nonferrous Metals)* (Moscow: Metallurgizdat: 1976), Iss. 9 (in Russian).
38. A. I. Rusanov, *Fazovye Ravnovesiya i Poverkhnostnye Yavleniya (Phase Equilibria and Surface Phenomena)* (Leningrad: Khimiya: 1967) (in Russian).