

НЕЛИНЕЙНЫЕ ВАХ В МОНОКРИСТАЛЛАХ Bi_2Te_3 , ЛЕГИРОВАННЫХ МЕДЬЮ

М.А.Коржуев, Т.Е.Свечникова, А.Н.Мильт

Ранее [1,2] для суперионного проводника (СИП) Cu_{2-x}Se , обладающего смешанной электронной (p -типа, по дыркам) и ионной (по меди) проводимостью, в области больших токов ($j > 1 \text{ А/мм}^2$) наблюдали отклонение от закона Ома, нелинейные вольт-амперные характеристики (ВАХ) S -типа и низкочастотные ($f \sim 0.02-0.5 \text{ Гц}$) колебания напряжения на образце в области отрицательной дифференциальной проводимости (ОДП), связанные с взаимодействием дырок и подвижных ионов меди в образцах посредством термодиффузионного эффекта (ТДЭ).

В настоящей работе исследованы ВАХ легированных медью ($N_{\text{Cu}} = 0-1.2 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$) монокристаллических образцов полупроводникового соединения теллурида висмута $\text{Bi}_2\text{Te}_3\langle\text{Cu}\rangle$ (пространственная группа симметрии $R\bar{3}m$), обладающих СИП по меди и испытывающих электронный p - n -переход при увеличении содержания меди в образцах ($N_{\text{Cu}}^* \sim 0.7 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$) [3].

Показано, что наличие p - n -перехода позволяет наблюдать в $\text{Bi}_2\text{Te}_3\langle\text{Cu}\rangle$ более сложные, чем в Cu_{2-x}Se , ВАХ с областями N - и S -типа и автоколебания напряжения большей частоты $f \sim 0.5-3 \text{ Гц}$, связанные с более высокой подвижностью меди в образцах.

Монокристаллы Bi_2Te_3 получали методом Чохральского [4], а затем насыщали медью электролитическим методом [5]. Для исследований использовали монокристаллические образцы $\text{Bi}_2\text{Te}_3\langle\text{Cu}\rangle$ с концентрацией введенной меди ($N_{\text{Cu}} = 1.2 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$) размерами $\sim 1 \times 3 \times 10 \text{ мм}$, ориентированные так, чтобы направление тока было перпендикулярно плоскостям спайности ($I \perp \bar{3}$) (рис. 1). К центру образцов 1 прижимали медные токовые контакты площадью $S = 2 \text{ мм}^2$ 2, луженные оловом для исключения химического взаимодействия с материалом.

Через контакты 2 пропускали постоянный электрический ток $I = 0-26 \text{ А}$ от стабилизированного источника П-138, для охлаждения образец с контактами погружали в проточную воду. Напряжение U на контактах регистрировали с помощью самописца Н-301, при этом для всех образцов выполнялось условие $R_{\text{конт}} \ll R$ (здесь $R_{\text{конт}}$ и R — сопротивления контактов и межэлектродного промежутка). Температуру на поверхности образцов измеряли термомпарами хромель-алюмель ($\varnothing 0.05 \text{ мм}$), распределение термоэдс $\alpha^{300 \text{ К}}$ по длине производилось методом микрозонда с точностью 5%.

Электрический ток I , проходящий по образцу, вызывал избыточный разогрев межэлектродного пространства ($\Delta T \lesssim 100 \text{ К}$) (кривые 3-6 на рис. 1) и соответственно термодиффузию подвижной меди в более холодные части образца. В результате в средней части образца образовывался шнур — область с пониженным содержанием меди, соответствен-

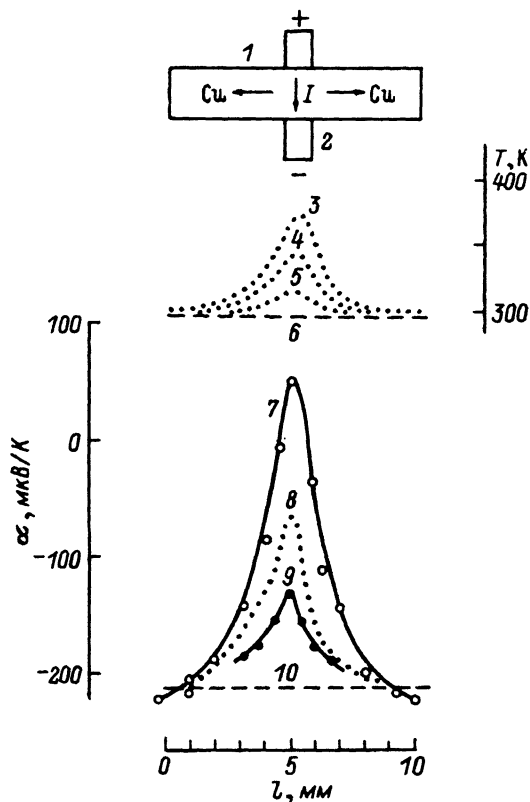


Рис. 1. Образец (1) с электродами (2), распределение температуры T (3-6) и термоэдс $\alpha^{300\text{ K}}$ (6-10) после пропускания по образцу $n\text{-Bi}_2\text{Te}_3(\text{Cu})$ электрического тока I различной величины в течение 10 мин.

I , А: 3, 7 — 26; 4, 8 — 15; 5, 9 — 3; 6, 10 — 0.

но изменялись электрофизические свойства межэлектродного промежутка (кривые 7-10 на рис. 1).

Образование шнура происходило на время $t \sim 1$ мин и сопровождалось изменением напряжения U на образце после включения тока I (кривые 6-8 на рис. 2). При $I > 2$ А величина U возрастала (рис. 2, кривая 6), при $I > 14$ А убывала (кривая 8), в области малых токов $I < 1$ А изменения состава межэлектродного промежутка не наблюдалось ($U = \text{const}$) (кривая 5).

Вольт-амперные характеристики (ВАХ) образцов $\text{Bi}_2\text{Te}_3(\text{Cu})$, снятые в режиме увеличения тока I по зависимостям насыщенных значений $U = U(I)$ ($t > 5$ мин), существенно отклонялись от линейных и содержали участки ОДП N - ($I = 2-3$ А) и S -типа ($I = 15-18$ А) (рис. 3, кривая 4).

Наблюдаемая форма ВАХ объясняется следующим образом. В области малых токов ($I < 2$ А) ни температура T , ни состав межэлектродного промежутка образца не меняются, при этом $I \sim U$ (закон Ома) (кривые 4-6 на рис. 3). При $2 < I < 3$ А становится заметным разогрев образца теплом Джоуля (кривая 6 на рис. 2), ведущий к понижению концентрации меди в межэлектродном промежутке за счет ТДЭ (рис. 1). При этом электросопротивление ρ межэлектродного промежутка растет (рис. 2, кривая 6) в соответствии с зависимостью $\rho = f(N_{\text{Cu}})$ (ниспадающий уча-

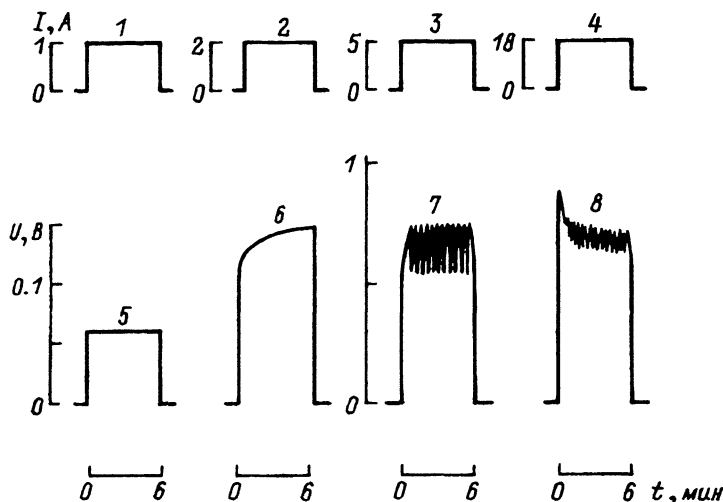


Рис. 2. Зависимость напряжения U (5-8) на токовых контактах образца $n\text{-Bi}_2\text{Te}_3(\text{Cu})$ от времени прохождения прямоугольных импульсов электрического тока I (1-4) различной величины.

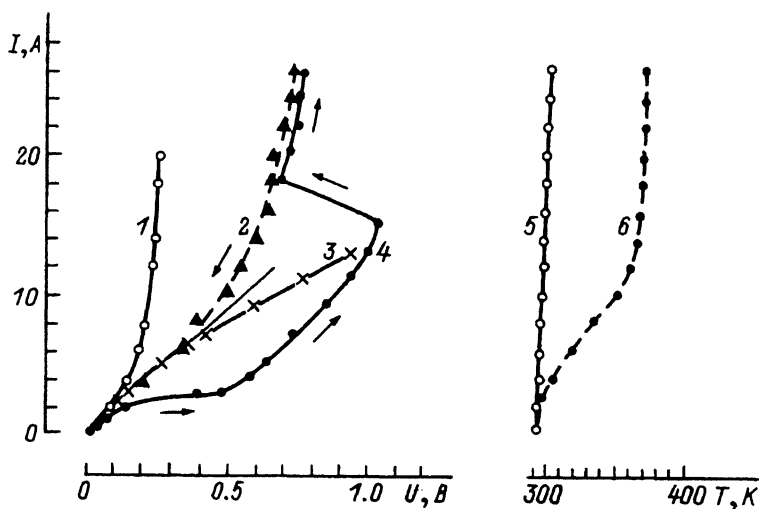


Рис. 3. ВАХ (1-4) и температура образца на периферии (5) и в районе токового контакта (6).

1 — $n\text{-(Bi}_2\text{Te}_3 + 2 \text{ ат. \% Te)}(\text{Cu})$; 2, 4-6 — $n\text{-Bi}_2\text{Te}_3(\text{Cu})$; 3 — $p\text{-Bi}_2\text{Te}_3$. Стрелками показано направление изменения тока при измерениях.

сток на кривой 5 на рис. 4), а зависимость $I = f(U)$ отклоняется от линейной в сторону больших значений U (рис. 3, кривая 4).

Таким образом, формируется первый N-образный участок ВАХ. Дальнейшее увеличение тока $I > 15 \text{ A}$ переводит межэлектродный промежуток образца в область p -типа проводимости (кривая 7 на рис. 1), где сопротивление материала уменьшается при уменьшении концентрации меди (рис. 4, восходящий участок на кривой 5). В результате фор-

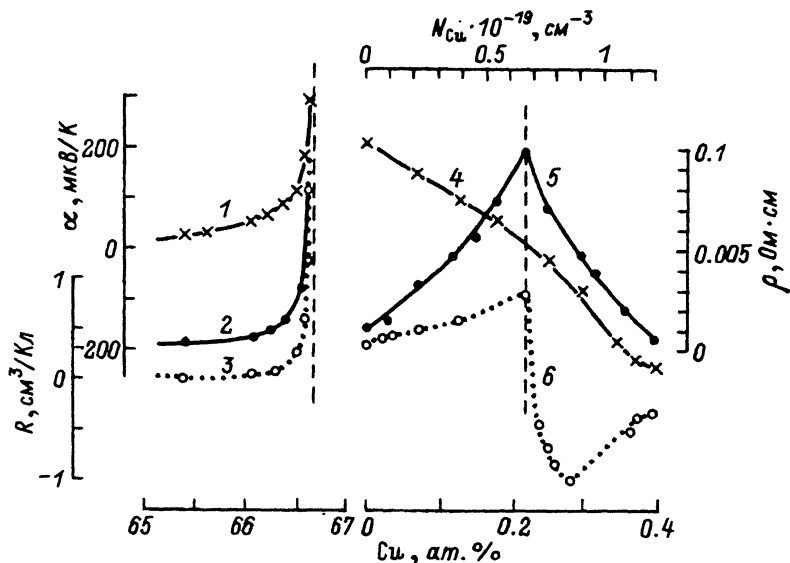


Рис. 4. Зависимость термоэдс α (1, 4), удельного электросопротивления ρ (2, 5) и коэффициента Холла R (3, 6) поликристаллов Cu_{2-x}Se (1-3) [8] и монокристаллов $\text{Bi}_2\text{Te}_3\langle\text{Cu}\rangle$ (4-6) ($I \perp \bar{3} \perp H$) ($T = 300$ К).

мируется второй, S-образный участок ВАХ, содержащий область ОДП (рис. 3, кривая 4).

Для сплавов $\text{Bi}_2\text{Te}_3\langle\text{Cu}\rangle$ в областях ОДП наблюдали незатухающие автоколебания напряжения U на образцах с током (кривые 7, 8 на рис. 2) с частотой $f \sim 0.5-3$ Гц и амплитудой 10-300 мВ (контрольное время наблюдения до 6 мин).

Так как в процессе проведения опытов ток I через образцы поддерживался постоянным, то колебания напряжения U на контактах соответствовали колебаниям концентрации ионов меди N_i и соответственно проводимости σ в области „шнура“, связанным с известной флуктуационной неустойчивостью систем с ОДП [6].

Характерную частоту f наблюдавшихся колебаний можно оценить исходя из постоянной τ времени диффузии меди в образцах

$$f \sim \tau^{-1} = \pi^2 D/d^2,$$

где D — коэффициент диффузии меди, d — характерный размер образца вдоль направления диффузии.

Полагая, что токовый шнур имеет размер $d \sim 1$ мм, для образцов Cu_{2-x}Se ($D \sim 10^{-4}-10^{-5}$ см²/с) [1,2] и сплавов $\text{Bi}_2\text{Te}_3\langle\text{Cu}\rangle$ (где, согласно нашей оценке, $D \sim 10^{-3}-10^{-4}$ см²/с) получаем характерные значения частот автоколебаний $f \sim 0.01-0.1$ и $0.1-1$ Гц соответственно. Таким образом, более высокие частоты автоколебаний напряжения в сплавах $\text{Bi}_2\text{Te}_3\langle\text{Cu}\rangle$ — следствие более высокой подвижности меди в образцах при комнатной температуре.

Повреждения, вносимые в образцы в результате электротеплового „пробоя“ (рис. 1, кривые 3-5), были обратимыми: через несколько часов

шнур рассасывался и распределение термоэдс α по образцам возвращалось к равномерному (линия 10). Для восстановления исходного равномерного распределения состава по образцу ($d \sim 10$ мм) требовалось время $t \sim 10\tau \sim 3$ ч, что определяло гистерезис на кривых ВАХ, полученных при увеличении и уменьшении рабочего тока (рис. 3, кривые 4, 2).

Заметим, что именно присутствие подвижной меди делает образцы $\text{Bi}_2\text{Te}_3\langle\text{Cu}\rangle$ (равно как и Cu_{2-x}Se [1,2]) активными средами, в которых в соответствии с известными принципами синергетики [6] оказывается возможным наблюдение нелинейных ВАХ и автоколебаний (рис. 2, 3). В образцах Bi_2Te_3 , не содержащих меди, указанные выше эффекты не наблюдались (кривая 3 на рис. 3) (отклонение от закона Ома на кривой 3 при $I > 8$ А — следствие теплового разогрева образца).

В образце $n\text{-Bi}_2\text{Te}_3$, легированном теллуром (~ 2 ат.%) и медью, которые находились в области размытия p - n -перехода (рис. 4), как и в случае $p\text{-Cu}_{2-x}\text{Se}$ [2], наблюдали только одну область ОДП S -типа (рис. 3, кривая 1). Соответственно различие ВАХ в образцах $n\text{-Bi}_2\text{Te}_3\langle\text{Cu}\rangle$ (кривая 4 на рис. 3) и в Cu_{2-x}Se [2] связано с тем, что последний является односторонней фазой переменного состава p -типа (рис. 4, кривые 1-3), а первый — двусторонней фазой, допускающей возможность изменения типа проводимости образцов при изменении состава (кривые 4-6).

Таким образом, в настоящей работе на образцах $\text{Bi}_2\text{Te}_3\langle\text{Cu}\rangle$, обладающих суперионной проводимостью по меди, наблюдали ВАХ N - и S -типа и автоколебания в области ОДП, связанные с перераспределением подвижных ионов меди по образцу за счет ТЛЭ. Наблюдавшиеся эффекты имеют ту же физическую природу, что и в суперионном Cu_{2-x}Se [1,2], особенности эффектов в $\text{Bi}_2\text{Te}_3\langle\text{Cu}\rangle$ связаны с наличием p - n -перехода в сплавах. В узкозонном полупроводнике Bi_2Te_3 ($E_g = 0.13$ эВ) p - n -переход при комнатной температуре оказывается размытым (рис. 4) [3].

Можно думать, что исследование двусторонних фаз на основе широкозонных СИП (например, сплавов $\text{Cu}_2\text{Se-Ag}_2\text{Se}$, $E_g \sim 1$ эВ [7]), где p - n -переход не размыт, позволит выявить ряд новых особенностей обнаруженных эффектов, что может представлять интерес как в теоретическом отношении, так и для практического использования материалов в электронно-ионных приборах.

Список литературы

- [1] Коржухов М.А., Лаптев А.В. // ЖТФ. 1989. Т. 59. Вып. 4. С. 62-67.
- [2] Коржухов М.А. // ЖТФ. 1989. Т. 59. Вып. 9. С. 180-182.
- [3] Гольцман Б.М., Кудинов В.А., Смирнов И.А. Полупроводниковые термоэлектрические материалы на основе Bi_2Te_3 . М.: Наука, 1972. 306 с.
- [4] Абрикосов Н.Х., Иванова Л.Д., Карпинский О.Г., Свечникова Т.Е. // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1977. Т. 23. № 7. С. 1128-1131.
- [5] Коржухов М.А. // ФХОМ. 1989. № 3. С. 121-126.
- [6] Лоскутов А.Ю., Михайлов А.С. Введение в синергетику. М.: Наука, 1990. 272 с.
- [7] Чеботин В.Н. Химическая диффузия в твердых телах. М.: Наука, 1989. 207 с.
- [8] Коржухов М.А., Банкина В.Ф., Грузинов Б.Ф., Бушмарина Г.С. // ФТП. 1989. Т. 23. Вып. 9. С. 1545-1551.