

УДК 541.135 : 621.315.592
© 1992

ИОННЫЙ «СКИН-ЭФФЕКТ» В МОНОКРИСТАЛЛАХ Bi_2Te_3 , ЛЕГИРОВАННЫХ МЕДЬЮ

М. А. Коржуев, Т. Е. Свечникова

В монокристаллах Bi_2Te_3 , легированных медью и обладающих смешанной электронной и ионной проводимостью, наблюдали ионный «скин-эффект» — вытеснение ионов меди к поверхности при закалке образцов и при пропускании через них электрического тока. Эффект объясняется термодиффузией подвижной меди из более нагретых внутренних частей образцов к их более холодным поверхностным слоям, что ведет к пространственному перераспределению («шнурованию») протекающего по образцам тока и к изменению электрофизических свойств материала.

Ранее при закалке поликристаллических образцов суперионного проводника (СИП) Cu_{2-x}Se , обладающего смешанной электронной («по дыркам») и ионной (по меди) проводимостью, а также при пропускании по образцам электрического тока ($j \gtrsim 1 \text{ А/мм}^2$) наблюдали ионный «скин-эффект» (ИСЭ) — вытеснение подвижной меди к поверхности образцов [¹⁻³] и даже ее выход из твердого раствора [²].

ИСЭ в Cu_{2-x}Se объясняется в [¹⁻³] действием термодиффузионного эффекта (ТДЭ) — переносом меди из более нагретых внутренних частей образцов к их более холодным поверхностным слоям; дополнительный вклад в ИСЭ вносит также пьезодиффузионный эффект (ПДЭ), связанный с неоднородным сжатием образца в тепловом поле [²].

Целью настоящей работы было исследование ИСЭ в легированных медью монокристаллах Bi_2Te_3 (пространственная группа симметрии $R\bar{3}m$), обладающих смешанной электронной (либо дырочной) и ионной (по меди) проводимостью [⁴].

1. Эксперимент

Монокристаллы Bi_2Te_3 получали из компонентов (Bi — 0000, Te — ОСЧ) методом Чохральского с подпиткой жидкой фазы из плавающего тигля [⁵]. Затем образцы насыщали медью электрохимическим методом при $T=300 \text{ К}$ [⁶]. Размеры образцов составляли $3 \times 8 \times 8 \text{ мм}$ при закалке, $3 \times 6 \times 29 \text{ мм}$ — при пропускании тока, большая по площади сторона образцов была перпендикулярна тригональной оси кристалла ($\bar{3}$). Концентрацию меди в образцах определяли из холловских данных в предположении, что каждый ион меди в Bi_2Te_3 является однозарядным донором [⁴]. Распределение меди по образцу исследовали методом измерения микротермоэдс $\alpha^{300 \text{ К}}$ с точностью $\sim 5 \%$ [²].

Закалку образцов производили от температуры 450 К после изотермической выдержки (10 мин), в качестве охлаждающей среды использовали воздух или проточную воду. Через образцы пропускали постоянный электрический ток $I=0 \div 28 \text{ А}$ (плотность тока j до 1.6 А/мм^2) от стабилизированного источника П-138, токовые контакты припаивали к торцам образцов оловом. Локальные неоднородности на образцах создавали с помощью ТДЭ.

2. Экспериментальные результаты и их обсуждение

Зависимость термоэдс $\alpha^{300\text{ К}}$ и электросопротивления $\rho^{300\text{ К}}$ образцов $\text{Bi}_2\text{Te}_3\langle\text{Cu}\rangle$ от концентрации введенной меди N_{Cu} показана на рис. 1. Максимальная растворимость меди в образцах при комнатной температуре составляла $N_{\text{Cu}}^1 = 1.2 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$, при содержании меди $N_{\text{Cu}}^{2*} \sim 0.7 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ в образцах наблюдался эффект конверсии проводимости ($p \rightarrow n$), при этом величина ρ достигала максимума, а величина α обращалась в нуль (рис. 1).

На рис. 2 приведены результаты исследований закалочных явлений в образце $\text{Bi}_2\text{Te}_3\langle\text{Cu}\rangle$, предельно насыщенном медью при комнатной температуре ($N_{\text{Cu}}^1 = 1.2 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$). До закалки распределение термоэдс $\alpha^{300\text{ К}}$ концентрации меди по образцу было равномерным (кривая 3, рис. 2). После закалки наблюдали ИСЭ-диффузию меди к поверхности и ее выделение на торцах образца, где выходят плоскости спайности (участок yz , кривая 2 на рис. 2), при этом

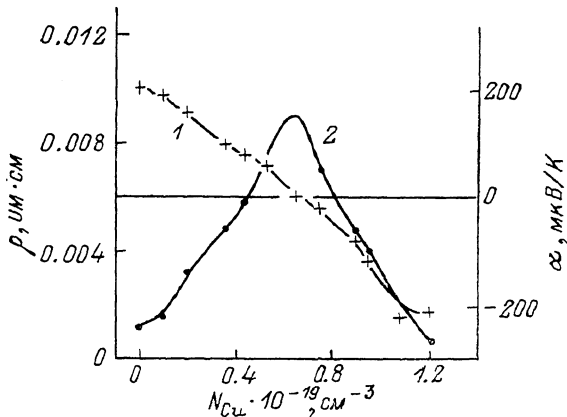


Рис. 1. Термоэдс $\alpha^{300\text{ К}}$ (1) и удельное электросопротивление $\rho^{300\text{ К}}$ (2) образцов $\text{Bi}_2\text{Te}_3\langle\text{Cu}\rangle$ в зависимости от концентрации меди N_{Cu} .

величина термоэдс $\alpha^{300\text{ К}}$ на боковых поверхностях образца, параллельных плоскостям спайности, соответственно уменьшалась (участок xy , кривая 2).

Наблюдавшаяся анизотропия ИСЭ (кривая 2) — следствие анизотропии коэффициента диффузии меди в соединении ($D_{\perp}/D_{\parallel} \sim 10^{-3}$) [4].

Изменения, происшедшие в образце при закалке, были необратимыми (кривые 3 \rightarrow 1, рис. 2). Причина необратимости — выделение меди из твердого раствора, ее коагуляции и окисления на поверхности образца [2]. Из рис. 1 и 2 (кривые 1, 3) следует, что в процессе закалки содержание меди в образце уменьшилось на $\sim 30\%$.

Согласно проведенным оценкам, величина коэффициента диффузии меди в исследованном образце составляет $D_{\parallel}^{300\text{ К}} \sim 1 \cdot 10^{-4} \text{ см}^2/\text{с}$, что для энергии активации диффузии $E = 0.2 \text{ эВ}$ [4] дает оценку $D_{\parallel}^{450\text{ К}} \sim 10^{-3} \text{ см}^2/\text{с}$, величина ТДЭ — $\Delta N_{\text{Cu}}/\Delta T \sim 1.6 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ ($T = 350 \text{ К}$, $\Delta T = 100 \text{ К}$), величина ПДЭ — $\Delta N_{\text{Cu}}/\Delta P \sim 4 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3} \cdot \text{ГПа}^{-1}$ ($T = 300 \text{ К}$). Соответственно постоянная времени диффузии меди в образце при высокой температуре равнялась

$$\tau = \frac{d^2}{\pi D_{\parallel}} \sim 50 \text{ с} \quad (1)$$

(здесь $d = 4 \text{ мм}$ — полуширина образца) [7], постоянная времени охлаждения образца при закалке в воду

$$\bar{t} = \frac{C_p d^2}{\chi_{\perp} V_m} > 15 \text{ с.} \quad (2)$$

Здесь $C_p = 124 \text{ Дж/моль} \cdot \text{К}$, $\chi_{\perp} = 7 \cdot 10^{-3} \text{ Вт/см} \cdot \text{К}$ — теплоемкость и теплопроводность, $d \sim 0.3 \text{ см}$ — толщина образца, $V_m = 102 \text{ см}^3$ — молярный объем [8].

Таким образом, за время закалки ТДЭ успевал привести к существенному перераспределению меди по образцу. Увеличение концентрации меди вблизи

торцов образца за счет ТДЭ при $\Delta T \sim 150$ К могло достигать $\Delta N_{\text{Cu}} \sim 2 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$, что в сплавах с $N \sim N^*$ создавало существенное пересыщение твердого раствора медью ($N_{\text{Cu}} + \Delta N_{\text{Cu}} \leq 3N^*$). По этой причине, а также вследствие анизотропии ИСЭ, усиливающей эффект, тенденция к выделению меди из твердого раствора при закалке сплавов $\text{Bi}_2\text{Te}_3\langle\text{Cu}\rangle$ с $N_{\text{Cu}} \sim N_{\text{Cu}}^*$ оказывалась существенно большей, чем в случае Cu_{2-x}Se [2].

Уменьшение N_{Cu} снижало тенденцию к выделению меди из твердого раствора; в образцах с концентрацией $N_{\text{Cu}} < 0.8 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ ($\alpha < 80$ мкВ/К) выделения меди при закалке не происходило.

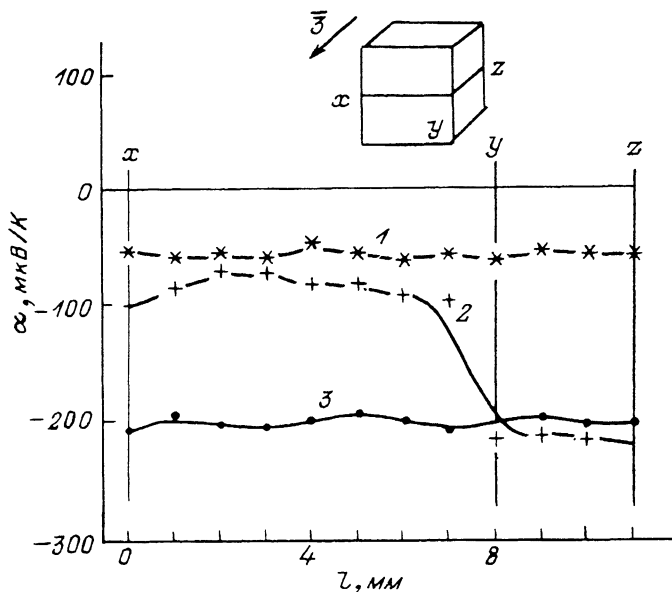


Рис. 2. Распределение термоэдс $\alpha^{300 \text{ К}}$ по образцу $\text{Bi}_2\text{Te}_3\langle\text{Cu}\rangle$ ($N_{\text{Cu}} = 1.2 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$) до закалки (3) и после закалки в воду от температуры 450 К через 3 мин (2) и 20 ч (1).

Оценка вклада ПДЭ в ИСЭ в $\text{Bi}_2\text{Te}_3\langle\text{Cu}\rangle$, произведенная по методике [2] при коэффициентах теплового расширения материала $\delta_{\perp} \sim \delta_{\parallel} \sim 22 \cdot 10^{-6} \text{ К}^{-1}$ и сжимаемости $\chi \sim 10^{-2} \text{ ГПа}$ [4], показала, что при закалке в центре слитка может развиваться избыточное давление до 0.6 ГПа, что может дать до 10 % вклада в ИСЭ.

ИСЭ наблюдался также при пропускании по образцам $\text{Bi}_2\text{Te}_3\langle\text{Cu}\rangle$ электрического тока в результате неоднородного разогрева образца теплом Джоуля (рис. 3). Разность температур на поверхности и в центре образцов с током достигала ~ 100 К при охлаждении в воде ($j = 1.1 \text{ А/мм}^2$), ~ 20 К при охлаждении на воздухе ($j = 0.28 \text{ А/мм}^2$).

Для сплавов $\text{Bi}_2\text{Te}_3\langle\text{Cu}\rangle$, предельно насыщенных медью, ИСЭ сопровождался выходом меди из твердого раствора и необратимым изменением электрофизических свойств сплавов (кривые 3 \rightarrow 1, рис. 3). В сплавах с меньшими значениями N_{Cu} и $\alpha^{300 \text{ К}}$ ИСЭ был обратим и исчезал после гомогенизации образца ($t \sim 2 \div 3$ ч).

При небольших временах пропускания тока ($t = 5$ мин) ИСЭ приводил к увеличению N_{Cu} и $\alpha^{300 \text{ К}}$ на торцах образца, где выходят плоскости спайности (участок *ml*, кривая 2 на рис. 3); на сторонах образца, параллельных плоскостям спайности, величины N_{Cu} и $\alpha^{300 \text{ К}}$ соответственно уменьшались (участок *kl*,

кривая 2 на рис. 3). При увеличении $t > 10$ мин состояние предельного насыщения материала медью достигалось на всей боковой поверхности образца (кривая 4, рис. 3). Последний эффект мы объясняем термодиффузией меди в холодные поверхностные слои образца через его боковую поверхность. Последующая гомогенизация ($T=300$ К, $t=20$ ч) показала, что образец в процессе опыта потерял до 20 % меди (кривые $3 \rightarrow 1$, рис. 3).

В процессе ИСЭ в образце с током происходило пространственное перераспределение меди и на поверхности образца образовывались области с большей, чем в объеме, проводимостью (рис. 3). Соответственно большая часть тока проходила по поверхностным слоям образца (до 40—70 % в слое толщиной 0.5 мм, кривые 2, 4, рис. 3) — явление «шнурования» тока, описанное ранее для поликристаллов суперионного Cu_{2-x}Se [9].

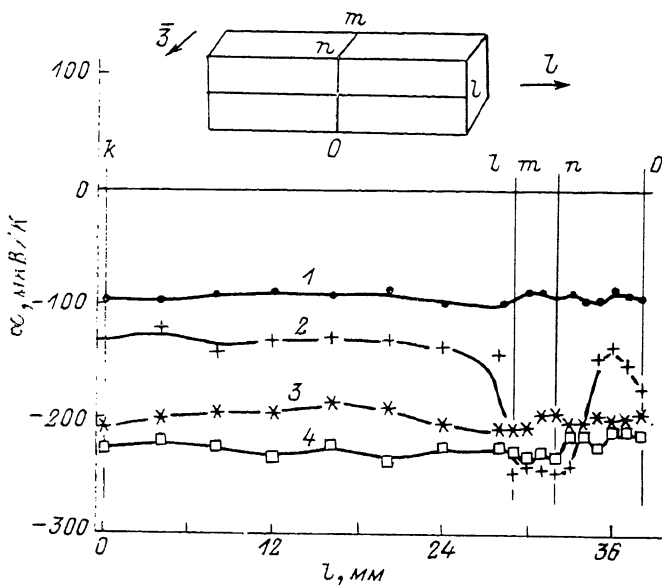


Рис. 3. Распределение термоэдс $\alpha^{300\text{ К}}$ по образцу $\text{Bi}_2\text{Te}_3\langle\text{Cu}\rangle$ ($N_{\text{Cu}}=1.2 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$) до пропускания тока (3), после пропускания тока ($j=1.1 \text{ А/мм}^2$) в течение 5 мин (2), 30 мин (4) и после гомогенизации (20 ч) (1). (Охлаждение образца в воде).

В дополнении к [9] в монокристаллах $\text{Bi}_2\text{Te}_3\langle\text{Cu}\rangle$ наблюдали еще один вид неустойчивости СИП, возникающей под действием электрического тока. При исследовании ИСЭ в образцах $\text{Bi}_2\text{Te}_3\langle\text{Cu}\rangle$ с неоднородным распределением меди по длине (кривая 4, рис. 4) обнаружен эффект распространения области с пониженной концентрацией меди на весь кристалл (кривые $4 \rightarrow 3 \rightarrow 2$, рис. 4). Эффект наблюдали при охлаждении образца на воздухе; при охлаждении образца в воде эффект не проявлялся.

Наблюдавшийся эффект объясняется следующим образом. Согласно концентрационной зависимости электрофизических свойств сплавов $\text{Bi}_2\text{Te}_3\langle\text{Cu}\rangle$ (рис. 1), область с пониженной концентрацией меди (кривая 4, рис. 4) имеет более высокое удельное электросопротивление ρ и соответственно более высокую температуру (на $\sim 30 \div 40$ К) при охлаждении образца с током ($j=0.28 \text{ А/мм}^2$) на воздухе. В результате продольного ТДЭ медь диффундирует в более холодные части образца, расположенные вблизи токовых контактов, где выделяется из твердого раствора; соответственно протяженность области

с пониженной концентрацией меди все время расширяется (кривые 4 → 2, рис. 3).

Замеченная неустойчивость состава образца — следствие соотношения $\delta\rho/\delta N_{Cu} < 0$, выполняющегося в области n -типа проводимости материала (рис. 1). В процессе выделения меди образец испытывал конверсию ($n \rightarrow p$) и переходил в область p -типа проводимости, где выполнялось соотношение устойчивости $\delta\rho/\delta N_{Cu} > 0$ (случай $Cu_{2-x}Se$). Соответственно содержание меди в образце после пропускания тока стабилизировалось на уровне $N_{Cu} \sim N_{Cu}^{**}$ (кривые 1, 2, рис. 4), отвечающем максимальному удельному сопротивлению материала вблизи области p - n перехода (рис. 1, 4).

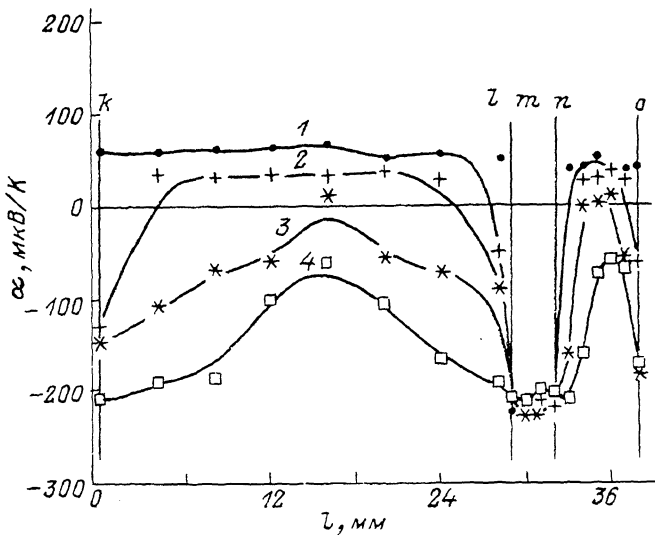


Рис. 4. Изменение термоэдс $\alpha^{300} K$ образца $Bi_2Te_3\langle Cu \rangle$ с неоднородным распределением меди (4) после пропускания тока ($j=0.28 A/mm^2$) в течение 10 (3), 40 (2) и 70 мин (1). (Охлаждение образца на воздухе).

Теоретически продольный ТДЭ в образце с током должен усиливать любую сколь угодно малую продольную неоднородность образца, так что твердые растворы n - $Bi_2Te_3\langle Cu \rangle$ с содержанием меди $N_{Cu} > N_{Cu}^{**}$ неустойчивы относительно распада с выделением меди под действием электрического тока I .

Практически при охлаждении в воде любой продольный градиент температуры в образце подавлялся ($\Delta T_{прод} < 3 \div 4 K$) и возникновения продольной неоднородности состава не происходило вплоть до максимальных использованных в работе токов ($j=1.1 A/mm^2$) (рис. 3).

Таким образом, в настоящей работе обнаружены новые особенности ионного «скин-эффекта» (ИСЭ) в СИП со смешанной электронной и ионной проводимостью. В слоистых кристаллах типа $Bi_2Te_3\langle Cu \rangle$ ИСЭ является существенно анизотропным, что ведет к анизотропному «шнурованию» электрического тока, проходящего по образцу. Для сплавов $Bi_2Te_3\langle Cu \rangle$ отмечена повышенная склонность к выделению меди из твердого раствора под действием ИСЭ, обнаружена специфическая неустойчивость образцов n -типа относительно сегрегации меди за счет продольного ТДЭ.

Описанные эффекты являются характерными примерами самоорганизации диссипативных систем в тепловом поле [10].

- [1] Восканян А. А., Инглизян П. Н., Шевченко Я. М., Шмакова Т. Б. // ФТП. 1980. Т. 41. № 4. С. 804—806.
- [2] Коржуев М. А., Лаптев А. В. // ФТТ. 1987. Т. 29. № 9. С. 2646—2650.
- [3] Коржуев М. А. // ФТТ. 1988. Т. 30. № 3. С. 690—695.
- [4] Гольцман Б. М., Кудинов В. А., Смирнов И. А. Полупроводниковые термоэлектрические материалы на основе Bi_2Te_3 . М.: Наука, 1972. 320 с.
- [5] Абрикосов Н. Х., Иванова Л. Д., Карпинский О. Г., Свечникова Т. Е. // Изв. АН СССР, неорганические материалы. 1977. Т. 13. № 4. С. 641—644.
- [6] Коржуев М. А. // ФХОМ. 1989. № 3. С. 121—126.
- [7] Коржуев М. А. // ФТТ. 1989. Т. 31. № 10. С. 25—32.
- [8] Крегер Ф. Химия несовершенных кристаллов. М.: Мир, 1969. 656 с.
- [9] Коржуев М. А., Лаптев А. В. // ЖТФ. 1989. Т. 59. № 4. С. 62—67.
- [10] Лоскутов А. Ю., Михайлов А. С. Введение в синергетику. М.: Наука, 1990. 272 с.

Институт металлургии им. А. А. Гайкова
РАН
Москва

Поступило в Редакцию
14 августа 1991 г.