

СВЕРХБЫСТРЫЕ ДИФФУЗИОННЫЕ ЭФФЕКТЫ В МОНОКРИСТАЛЛАХ Bi_2Te_3 И $\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{—Bi}_2\text{Se}_3$, ЛЕГИРОВАННЫХ МЕДЬЮ

Коржув М. А., Свечникова Т. Е.

В монокристаллах Bi_2Te_3 и $\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{—Bi}_2\text{Se}_3$, полученных методом Чохральского и легированных медью, исследованы диффузионные эффекты, связанные с входом меди в твердый раствор (или выходом из него), а также с перемещением меди по образцам под действием внутренних и внешних электрических полей, перепадов температур и давлений.

Отмечены большие величины и скорость наблюдавшихся эффектов, что связано с высокой диффузионной подвижностью меди в образцах (коэффициент диффузии $D_{\text{Cu}}^{300\text{ K}} \sim 10^{-4}$ см²/с), а также существенная анизотропия эффектов, определяемая анизотропией кристаллической структуры соединений.

Сплавы типа Bi_2Te_3 представляют собой слоистые кристаллы с ромбоэдрической симметрией (пространственная группа симметрии $R\bar{3}m$), состоящие из чередующихся вдоль тригональной оси слоев — квинтетов атомов ($\text{Te}^1\text{—Bi—Te}^2\text{—Bi—Te}^1$) [1]. Химическая связь в пределах квинтетов сильная, ковалентно-ионная, между квинтетами — слабая, ван-дер-ваальсовская ($\text{Te}^1\text{—Te}^1$), что и определяет возможность двумерной суперионной проводимости некоторых примесей (Cu, Ag, Au, Li и др.) в кристаллах Bi_2Te_3 вдоль плоскостей спайности [1, 2].

Медь (коэффициент диффузии $D_{\text{Cu}}^{300\text{ K}} = 10^{-9}$, $D_{\text{Cu}}^{300\text{ K}} = 10^{-6}$ см²/с [2]) является электроактивной добавкой в кристаллах типа Bi_2Te_3 (донорной при расположении в междоузлиях, иногда акцепторной при замещении металла [1, 3]), поэтому ее введение в материал и перемещение по образцу могут легко фиксироваться путем измерения электрофизических свойств.

Соответствующий электродиффузионный эффект (ЭДЭ), а также эффект экстракции подвижной меди из образцов Bi_2Te_3 кислородом воздуха (ЭЭ) исследовали ранее [1].

Для сплавов Cu_{2-x}Se , обладающих объемной суперионной проводимостью по меди, изучен более широкий круг соответствующих электронно-ионных эффектов, связанных с входом подвижной меди в твердый раствор (или выходом из него), ее перемещением по образцу при гомогенизации неоднородных материалов за счет эффектов — пьезодиффузионного (ПДЭ), термодиффузионного (ТДЭ) и ЭДЭ [4-13].

Цель настоящей работы — использование результатов исследований Cu_{2-x}Se [4-13] для обнаружения соответствующих диффузионных эффектов в сплавах Bi_2Te_3 , легированных медью.

Э к с п е р и м е н т

Монокристаллы Bi_2Te_3 (в том числе легированные теллуром, селеном и SbJ_3) получали из компонентов Bi — 000, Te, Se — ОСЧ методом Чохральского с подпиткой жидкой фазы из плавающего тигля [14], поликристаллы — методом Бриджмена (см. таблицу).

Изменение характеристик образцов ($T=300\text{ К}$)
при их легировании медью в короткозамкнутой ячейке ($t=18\text{ ч}$)

Образец	Термоэдс $\frac{\alpha}{\alpha_0}$, мкВ/К	ЭДС ячейки $\frac{E}{E_0}$, В	Изменение массы и размеров		Концентрация меди N ($N_i \cdot 10^{-19}$, см $^{-3}$)
			δm	δl_{\parallel} (δl_{\perp})	
Bi_2Te_3^*	-210/215	4/177	0.0003 0.0008**	0.0002** (0.011)**	6.0** (1.2)
$\text{Bi}_2\text{Te}_{2.85}\text{Se}_{0.15}^*$	-200/-226	12/146	0.0002 0.0004**	0.0006** (0.007)**	3.0** (0.2)
$\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$	-180/-220	8/163	-0.0003	—	(0.4)
$\text{Bi}_2\text{Te}_{2.1}\text{Se}_{0.9}$	-72/-280	28/185	-0.0001	—	(0.6)
Bi_2Se_3	-3/-80	7/211	0.0001	—	0.8 (0.1)
$\text{Bi}_2\text{Te}_3+2\text{ вес\% Te}^*$	-210/-260	14/151	-0.0004 0.0001**	0.0016** (0.005)**	0.8** (0.2)
$\text{Bi}_2\text{Te}_3+0.12\text{ вес\% SbI}_3^*$	-164/-207	18/105	-0.0002 0.0001**	0.0011** (0.006)**	0.8** (0.3)

Примечание. * Монокристаллы. ** Введена поправка на растворение образца.

Для измерения использовали образцы размерами $1 \times 3 \times 10\text{ мм}$, ориентированные так, чтобы сторона $3 \times 10\text{ мм}$ была параллельна плоскостям спайности.

Образцы насыщали медью ($t=18\text{ ч}$) в короткозамкнутых электрохимических ячейках (ЭЯ): $\text{Cu/aq.CuSO}_4/\text{Bi}_2\text{Te}_3$ (здесь aq.CuSO_4 — насыщенный раствор медного купороса в воде) [5].

Экстракцию подвижной меди из образцов проводили с помощью их травления в азотной кислоте ($\text{HNO}_3 : \text{H}_2\text{O} = 1 : 10$) [6].

Процессы входа меди в твердый раствор (или выхода из него) и ее распределение по образцу контролировали путем измерения термоэдс $\alpha^{300\text{ К}}$ методом микрозонда (с точностью до $\sim 5\%$), ЭДС $E^{300\text{ К}}$ разомкнутой ЭЯ (использовали цифровой вольтметр Ш68002-01 с входным сопротивлением $> 100\text{ МОм}$) [6], а также коэффициента Холла $R^{300\text{ К}} A/ep(n)$ ($H \parallel \bar{3}$; с точностью до $\sim 5\%$) (здесь $p(n)$ — концентрация дырок (электронов), e — элементарный заряд, $A=0.3$ — холловский фактор [1]).

Изменение массы $\delta m = \Delta m/m_0$ и линейных размеров $\delta l = \Delta l/l_0$ при легировании определяли для более массивных образцов ($6 \times 8 \times 10\text{ мм}$) с точностью $\sim 1 \times 10^{-4}$. Поправки на частичное растворение образцов в электролите [$\delta m \sim \sim -(0.0002-0.0005)$ за 18 ч] вводили по формуле $\delta m(\delta l) = \delta m_1(\delta l_1) + |\delta m_2(\delta l_2)|$, где вклады 1 и 2 определяли экспериментально в областях изменения $E = E_0 \rightarrow 0$ (когда в образец входила медь) и $E \sim 0$ (когда образец только растворялся) ($t_1 = t_2$).

Металлокерамические образцы ($l=10\text{ мм}$, $\varnothing 7.2\text{ мм}$) прессовали из предварительно измельченного материала (фракция $0.1-1\text{ мм}$) в цилиндрических пресс-формах под давлением 1 ГПа .

Давление прессования мы полагали близким к гидростатическому вследствие высокой пластичности материала [1].

При исследовании ПДЭ и ТДЭ один из концов образца сжимали ($\Delta P \sim \sim 0.05\text{ ГПа}$) или нагревали ($\Delta T \sim 100\text{ К}$) [7], при исследовании ЭДЭ через образец пропускали постоянный электрический ток плотностью $j \sim 2\text{ А/мм}^2$. Для исключения вклада эффекта Пельтье в ЭДЭ образец охлаждали проточной водой [8].

Экспериментальные результаты

В таблице приведены результаты опытов по насыщению образцов медью в короткозамкнутых ЭЯ. Наблюдали уменьшение ЭДС $E^{300\text{ К}}$ ЭЯ до величин, близких к нулю, изменение термоэдс $\alpha^{300\text{ К}}$, увеличение массы ($\delta m \sim 0.0001-0.0008$) и размеров образцов (эффект Киркендала, $\delta l \sim 0.01$), что указывало на вхождение меди в состав твердого раствора.

Соотношение $E^{300\text{ К}} \sim 0$ показывало [5], что концентрация меди, введенной в образцы за время $t=18\text{ ч}$, была близка к максимально достижимой равновесной.

По изменению массы δm образцов при легировании оценивали количество атомов меди N , вошедших в образец (см. таблицу).

Из холловских данных ($A=0.3$ [1]) в предположении, что каждый введенный в образец ион меди является однократно заряженным донором [15-17], оценивали концентрацию электроактивной меди N_i в образцах (см. таблицу).

Полученные значения N и N_i существенно различались (см. таблицу), что может указывать на нахождение значительного количества меди в образцах в нейтральном состоянии (например, до 80 % в $\text{Bi}_2\text{Te}_3\langle\text{Cu}\rangle$) [1, 15-17].

В сплавах $p\text{-Bi}_2\text{Te}_3$ ($\alpha > 0$) введение электроактивной меди приводило к $p \rightarrow n$ -переходу и изменению знака α , в сплавах n -типа ($\alpha < 0$; см. таблицу) наблюдалось уменьшение абсолютных значений α в соответствии с известной зависимостью $\alpha = f(n, p)$ [1].

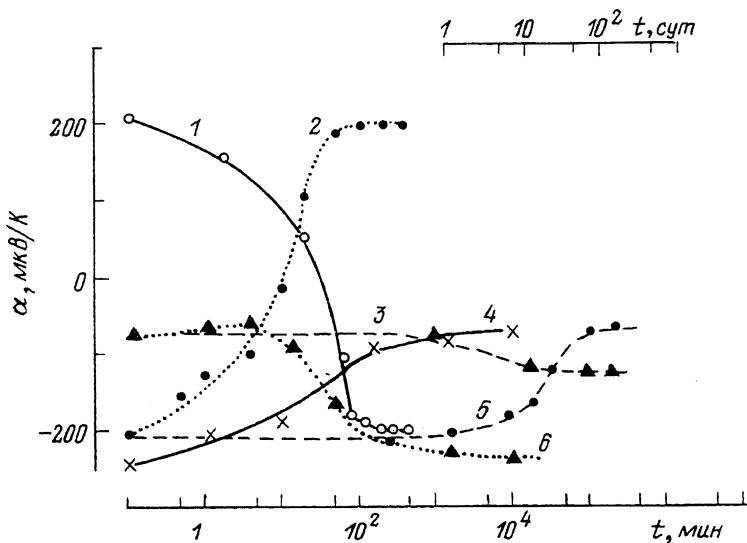


Рис. 1. Изменение термоэдс $\alpha^{300\text{ K}}$ в зависимости от времени при насыщении образцов медью (1, 4), при экстракции меди из образцов кислотой (2, 6) и кислородом воздуха (3, 5).

1, 2, 5 — Bi_2Te_3 ; 3, 4, 6 — $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.1}\text{Se}_{0.9}$.

Изменение линейных размеров образцов при легировании было анизотропным ($K = \delta l_{\perp} / \delta l_{\parallel} \sim 3-50$). Наибольшее увеличение линейных размеров для всех образцов наблюдали в направлении, перпендикулярном плоскости спайности, что указывало на преимущественное расположение меди в промежутках между квинтетами.

На рис. 1 приведены кривые $\alpha^{300\text{ K}} = f(t)$, отражающие кинетику процессов насыщения образцов Bi_2Te_3 и $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.1}\text{Se}_{0.9}$ медью в ЭЯ (кривые 1, 4).

Из рис. 1 видно, что насыщение образцов медью происходило исключительно быстро ($t \sim 10^2$ мин для Bi_2Te_3 , $t \sim 10^3$ мин для $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.1}\text{Se}_{0.9}$), что дает оценку коэффициентов диффузии подвижной меди $D \sim d^2 / \pi \tau \sim 10^{-4}$ и 10^{-5} $\text{см}^2/\text{с}$ соответственно (здесь $\tau \sim 10^{-1}t$ — постоянная времени диффузии, $d=3$ мм — размер образцов вдоль направления быстрой диффузии).

На рис. 1 приведены также кривые $\alpha^{300\text{ K}} = f(t)$ для образцов, предварительно насыщенных медью, отражающие кинетику процессов экстракции меди из образцов при их травлении в разбавленной азотной кислоте ($\text{HNO}_3 : \text{H}_2\text{O} = 1 : 10$) (кривые 2, 6) и при окислении на воздухе (кривые 5, 3).

Впервые наблюдали сверхбыструю (за $t \sim 10^2-10^3$ мин) экстракцию подвижной меди из образцов травителем (химическая реакция $\text{Cu} + \text{HNO}_3 \rightarrow \text{Cu} \cdot (\text{NO}_3)_2 + \text{NO}(\text{NO}_2) \uparrow + \text{H}_2\text{O}$ [6]), ведущую к восстановлению исходных значений $\alpha^{300\text{ K}}$ в образцах до легирования, что указывало на практически полное удаление подвижной меди из материалов (рис. 1, кривые 2, 6).

Экстракция подвижной меди из образцов кислородом воздуха (эффект был ранее описан в [1]) происходила в 10^3-10^4 раз медленнее, чем в случае травле-

ния, и не вела к полному выходу меди из твердого раствора вследствие образования на поверхности материала защитной окисной пленки (Cu_2O), препятствующей завершению соответствующей химической реакции [1, 9].

Пьезодиффузионный эффект (ПДЭ) (одноосное сжатие)

При одноосном сжатии ($P \parallel \bar{3}, J_{\text{Cu}} \perp \bar{3}$) в образцах $\text{Bi}_2\text{Te}_3\langle\text{Cu}\rangle$ наблюдали значительный ПДЭ ($\Delta\alpha/\Delta P = -1.2$ мкВ/К·МПа, $\Delta N_i/\Delta P \sim -2 \cdot 10^{17}$ см⁻³ × МПа⁻¹), соответствующий перетеканию подвижной меди вдоль плоскостей спайности из зоны сжатия в механически свободную часть образца (рис. 2, кривая 2).

После снятия нагрузки равномерное распределение меди по образцу восстанавливалось через несколько часов (рис. 2, точки 7).

В нелегированном Bi_2Te_3 ПДЭ не наблюдался (рис. 2, точки 6).

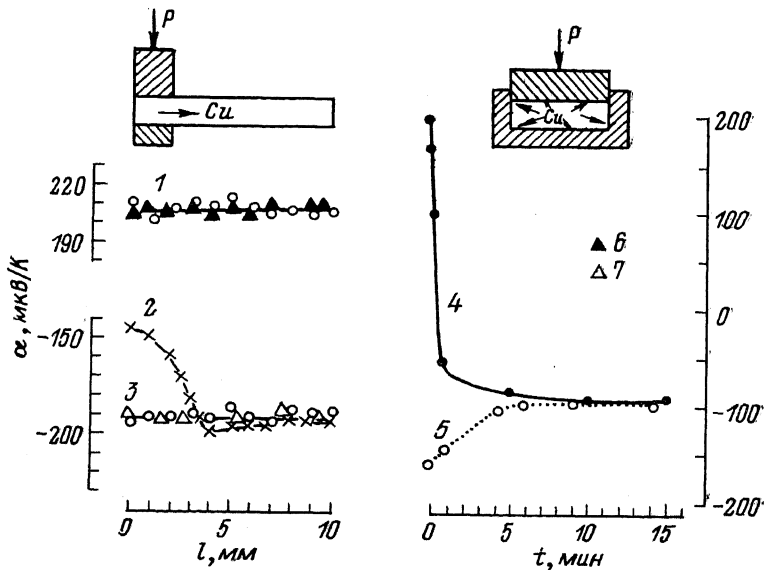


Рис. 2. Распределение термоэдс $\alpha^{300\text{ K}}$ по длине (1—3, 6, 7) и ее зависимость от времени прессования (4, 5) при одноосном ($P=0.05$ ГПа, $t=1$ ч) (1—3) и гидростатическом ($P=1$ ГПа) (4, 5) сжатии образцов.

1, 4, 6 — Bi_2Te_3 ; 2, 3, 5, 7 — $\text{Bi}_2\text{Te}_3\langle\text{Cu}\rangle$. 1, 3 — до прессования; 2, 4—7 — после прессования через 5 мин (2, 4—6) и 20 ч (3).

Пьезодиффузионный эффект (ПДЭ) (гидростатическое сжатие)

При прессовании в форме ($P=1$ ГПа) нелегированных сплавов $p\text{-Bi}_2\text{Te}_3$ обнаружен эффект инверсии — изменение типа проводимости образцов ($p \rightarrow n$). Эффект наблюдали при времени прессования $t > 20$ с, при меньших временах прессования образцы могли сохранять p -тип проводимости (рис. 2, кривая 4).

Обнаруженный эффект мы связываем с возможным донорным действием химических связей в Bi_2Te_3 , оборванных в процессе диспергирования и пластической деформации образцов. При насыщении прессованных образцов медью n -тип проводимости в них усиливался ($\alpha = -96 \rightarrow -156$) (рис. 2, кривая 2). Последующее прессование в течение 15 мин полностью восстанавливало значение $\alpha^{300\text{ K}}$, имевшееся до насыщения образцов медью ($\Delta\alpha/\Delta P = -60$ мкВ/ГПа), что указывало на выход меди из твердого раствора под действием гидростатического давления [4].

Полученные после прессования состояния не легированных и легированных медью образцов (рис. 2, кривые 4, 5) сохранялись без изменений (контрольный

срок наблюдений 100 ч), что указывало на необратимость процессов, произошедших в материалах.

Т е р м о д и ф ф у з и о н н ы й э ф ф е к т (ТДЭ)

В образцах $\text{Bi}_2\text{Te}_3\langle\text{Cu}\rangle$ обнаружен значительный ТДЭ, ведущий к переходу меди из нагретой части образца в холодную (характерное время $t=10-15$ мин). Величина ТДЭ для образцов с $\alpha^{300\text{ K}} = -195$ и ~ 0 мкВ/К составляла $\Delta\alpha/\Delta T = -2.4$ (-1.3) мкВ/К², $\Delta N_i/\Delta T \sim 1.6 \cdot 10^{17}$ см⁻³·К⁻¹ (рис. 3, кривые 1-6).

Отметим асимметричное расположение кривой 1 (рис. 3), полученной для сплава, предельно насыщенного медью ($\alpha \sim -195$ мкВ/К), относительно ис

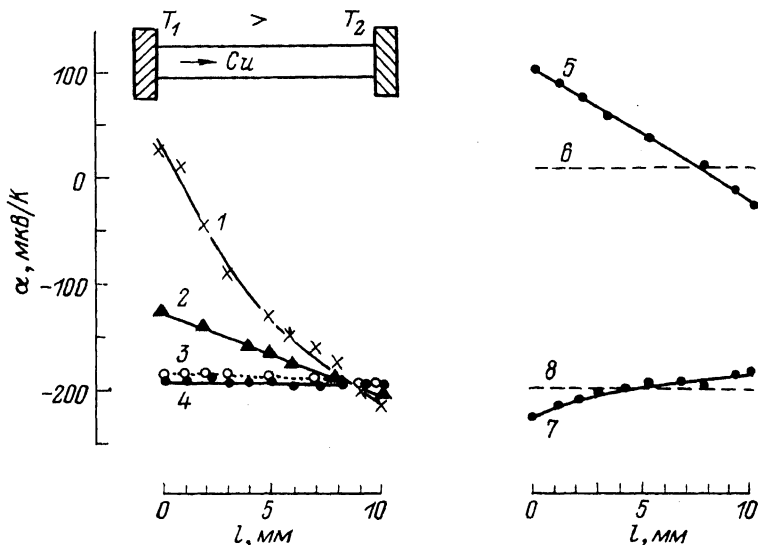


Рис. 3. Распределение термоэдс $\alpha^{300\text{ K}}$ по длине образцов до измерений (4, 6, 8), после наложения на образцы перепада температур $\Delta T=100\text{ K}$ ($T=350\text{ K}$) в течение 10 мин (1, 5, 7) и при последующей гомогенизации образцов в течение 3 (2) и 20 ч (3) ($T=300\text{ K}$).

1-6 - $\text{Bi}_2\text{Te}_3\langle\text{Cu}\rangle$; 7, 8 - $(\text{Bi}_2\text{Te}_3+2 \text{ вес\% Te})\langle\text{Cu}\rangle$.

ходного распределения термоэдс по образцу (кривая 4), что может указывать на выход части меди из твердого раствора и ее переход в нейтральное состояние на холодном конце образца.

При изотермической выдержке образцов ($T=300\text{ K}$) неоднородное распределение меди, возникшее за счет ТДЭ, уменьшалось и практически исчезало через несколько часов (рис. 3, кривые 1 \rightarrow 2 \rightarrow 3 \rightarrow 4).

По спаду концентрационной поляризации (рис. 3, кривые 1-4) с помощью соотношения

$$\frac{\Delta\alpha}{\Delta\alpha_0} \cong \frac{8}{\pi^2} \exp\left(-\frac{\pi^2 D t}{l^2}\right), \quad (1)$$

где $\Delta\alpha$ и $\Delta\alpha_0$ — разности термоэдс на торцах образца в момент времени t и при $t=0$ [10], оценили коэффициент диффузии подвижной меди в образце Bi_2Te_3 : $D_{\parallel}^{300\text{ K}} = 8.5 \cdot 10^{-5}$ см²/с, величина которого превышала значение $D_{\parallel}^{300\text{ K}} \sim 10^{-6}$ см²/с, отмеченное в [2], и приближалась к значению коэффициента диффузии меди в Cu_{2-x}Se [10].

В образцах $n\text{-Bi}_2\text{Te}_3$, легированных теллуром, селеном или SbJ_2 (см. таблицу), наблюдали уменьшение абсолютной величины и изменение знака ТДЭ ($\Delta\alpha/\Delta T \sim 0.4$ мкВ/К²) (рис. 3, кривая 7).

В соответствии с известной зависимостью $\alpha=f(N_i)$ [1] сплавы p -типа (рис. 3, кривые 1-4) находятся в области изменения термоэдс $\Delta\alpha/\Delta N_i < 0$, а сплавы n -типа (кривые 7, 8) — в области изменения термоэдс $\Delta\alpha/\Delta N_i > 0$, так что

различные знаки изменения α при ТДЭ и в том, и в другом случаях соответствующую переносу меди из нагретой части образца в холодную.

В не легированных медью сплавах ТДЭ не наблюдался.

Электродиффузионный эффект (ЭДЭ)

Сплавы типа Bi_2Te_3 — хороший термоэлектрический материал [1]. Поэтому при прохождении постоянного электрического тока вдоль образца устанавливается перепад температур Пельтье $\Delta T_{\text{п}}$ и результирующее распределение меди будет представлять собой сумму ТДЭ и ЭДЭ [8].

На кривой 1 (рис. 4) показано соответствующее распределение термоэдс $\alpha^{300\text{ K}}$ по образцу $\text{Bi}_2\text{Te}_3\langle\text{Cu}\rangle$, полученное после пропускания электрического тока плотностью $j=1\text{ A/mm}^2$ ($t=20\text{ мин}$) в условиях охлаждения образца на воздухе ($\Delta T_{\text{п}}=80\text{ K}$, $\bar{T}=340\text{ K}$).

Для исключения вклада ТДЭ использовали принудительное ох-

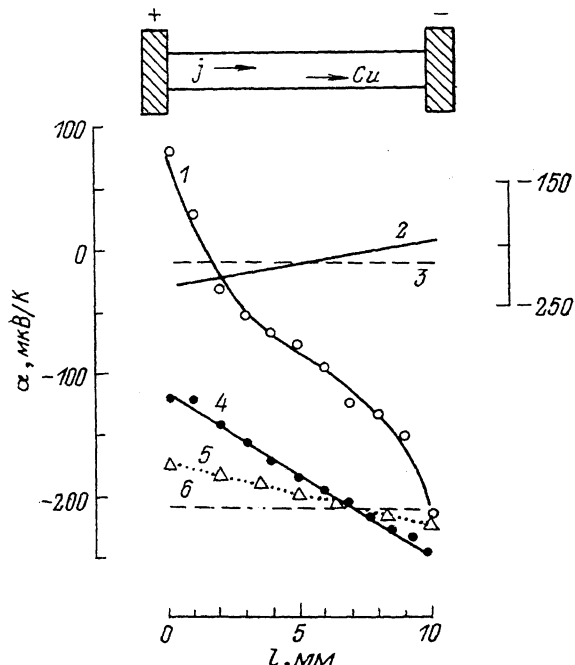


Рис. 4. Распределение термоэдс $\alpha^{300\text{ K}}$ по длине образцов до измерений (3, 6) и после пропускания через образцы электрического тока j в течение 20 мин (1, 2, 4, 5).

1, 4—6 — $\text{Bi}_2\text{Te}_3\langle\text{Cu}\rangle$; 2, 3 — $(\text{Bi}_2\text{Te}_3 + 2\text{ вес\% Te})\langle\text{Cu}\rangle$. j , A/mm^2 : 1, 2, 5 — 1; 4 — 2. Охлаждение образцов: 1 — на воздухе; 2, 4, 5 — в воде.

лаждение образца проточной водой ($\Delta T_{\text{п}} < 5-10\text{ K}$, $\bar{T}=310\text{ K}$) [8], при этом получили распределение $\alpha^{300\text{ K}}$ по образцу, соответствующее собственно ЭДЭ (рис. 4, кривые 2, 4, 5).

Из кривых 4, 5 (рис. 4) видно, что величина ЭДЭ в $\text{Bi}_2\text{Te}_3\langle\text{Cu}\rangle$ составляет $\Delta\alpha/j \sim -57\text{ мкВ}\cdot\text{мм}^2/\text{K}\cdot\text{A}$, $\Delta N_i/j \sim 1\cdot 10^{19}\text{ мм}^2/\text{A}\times\text{см}^3$, причем подвижная медь переносится в образце от анода к катоду, так же как и в случае Cu_{2-x}Se [8].

В сплавах n -типа (см. таблицу), как и в случае ТДЭ (рис. 3), абсолютная величина ЭДЭ уменьшалась, а знак $\Delta\alpha/j \sim 45\text{ мкВ}\cdot\text{мм}^2/\text{K}\cdot\text{A}$ изменялся на противоположный, что также соответствует переносу ионов меди от «+» к «-».

В не легированных медью сплавах ЭДЭ не наблюдался.

Эффекты гомогенизации

Наблюдали возможность прессования из порошков образцов Bi_2Te_3 различных составов, а также «сварки» Bi_2Te_3 с суперионным проводником Cu_{2-x}Se и получения составных образцов (рис. 5). Указанные эффекты — следствие высокой пластичности обоих материалов [1, 11, 12].

Для уменьшения акцепторного действия процесса прессования на свойства Bi_2Te_3 (рис. 2, кривая 4) время прессования составных образцов выбирали небольшим ($\sim 10\text{ с}$).

Распределение термоэдс $\alpha^{300\text{ K}}$ по длине составных образцов $p\text{-Cu}_{1.99}\text{Se}/p\text{-Bi}_2\text{Te}_3$, $p\text{-Bi}_2\text{Te}_3/n\text{-Bi}_2\text{Te}_{2.85}\text{Se}_{0.15}$, $p\text{-Cu}_{1.999}\text{Se}/n\text{-Bi}_2\text{Te}_{2.85}\text{Se}_{0.15}$ и $p\text{-Bi}_2\text{Te}_3/n\text{-Bi}_2\text{Te}_3\langle\text{Cu}\rangle$, полученное непосредственно после их прессования, приведено на рис. 5 (кривые 2, 3, 5, 6).

Все материалы, использованные в составных образцах, — ионные проводники по меди. За время $t=1-100\text{ ч}$ после прессования подвижная медь переме-

щались по образцам, при этом наблюдался эффект выравнивания термоэдс $\alpha^{300\text{ K}}$ по длине (кривые 1, 7), обнаруженный ранее для Cu_{2-x}Se [13].

Аномальное уменьшение $\alpha^{300\text{ K}}$ на кривой 1 (рис. 5) связано, по-видимому, с донорным действием оборванных химических связей в Bi_2Te_3 и внутренними механическими напряжениями в образцах на некогерентной фазовой границе $\text{Bi}_2\text{Te}_3/\text{Cu}_{2-x}\text{Se}$.

Выравнивания $\alpha^{300\text{ K}}$ для двух из исследованных образцов не наблюдали (рис. 5, кривые 3, 5), что связано с отсутствием меди в первом из них и с предельным насыщением n -ветви медью во втором.

После введения меди в первый из указанных образцов в ЭЯ и гомогенизации наблюдали выравнивание $\alpha^{300\text{ K}}$ (рис. 5, кривая 4).

Обсуждение полученных результатов

При электрическом контакте разнородных материалов, обладающих смешанной электронной и ионной проводимостью (рис. 5), электронные носители тока пере-

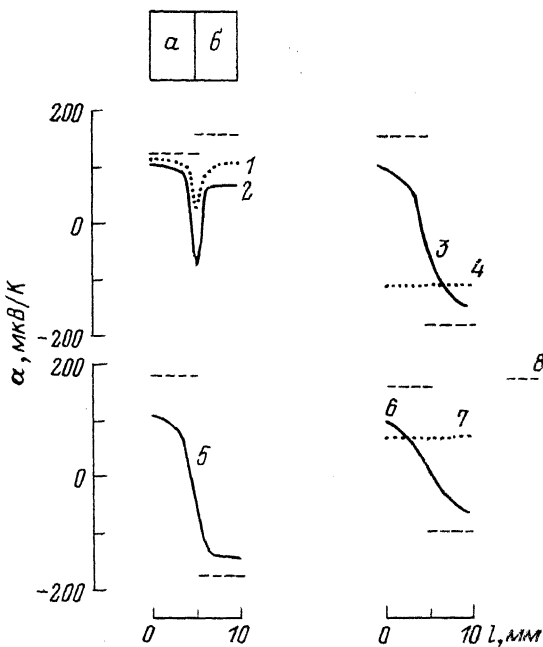


Рис. 5. Распределение термоэдс $\alpha^{300\text{ K}}$ по длине неоднородных образцов (а/б) до (8) и после прессования (2, 6), а также после гомогенизации образцов в течение 20 (1, 4, 7) и 100 ч (3, 5) ($T=300\text{ K}$).

а/б) 1, 2 — $\text{Cu}_{1.99}\text{Se}/\text{Bi}_2\text{Te}_3$; 3, 4 — $\text{Bi}_2\text{Te}_3/\text{Bi}_2\text{Te}_{2.88}\text{Se}_{0.12}$; 5 — $\text{Cu}_{1.999}\text{Se}/\text{Bi}_2\text{Te}_{2.88}\text{Se}_{0.12}$; 6, 7 — $\text{Bi}_2\text{Te}_3/\text{Bi}_2\text{Te}_3(\text{Cu})$; 8 — $\text{Bi}_2\text{Te}_3(\text{Cu})/\text{Bi}_2\text{Te}_{2.88}\text{Se}_{0.12}(\text{Cu})$.

ходят в области с меньшей энергией Ферми E_F , происходит выравнивание электрохимических потенциалов электронных носителей тока по длине образца [18]:

$$E_{F1}^0 + e\varphi = E_{F2}^0 \quad (2)$$

(где φ — электростатический потенциал), в образцах возникает внутреннее электрическое поле $E = -\Delta\varphi/\Delta l$, препятствующее дальнейшему переходу электронов (дырок) (характерное время процесса порядка максвелловского $\tau_M = \varepsilon/\sigma \sim 10^{-8} - 10^{-12}$ с, здесь $\sigma = 10 - 10^4$ См/см — удельная электропроводность, $\varepsilon \sim 10$ для Cu_{2-x}Se , $\varepsilon \sim 100$ для Bi_2Te_3 — диэлектрическая проницаемость [1]).

Под действием внутреннего электрического поля E начинается движение ионов меди Cu^{1+} по образцу, ведущее к выравниванию химических потенциалов атомов меди (τ порядка нескольких часов):

$$\mu_{\text{Cu}} = \mu_{\text{Cu}^2} \quad (3)$$

Поскольку $\mu_{\text{Cu}} = \mu_{\text{Cu}^{1+}} + \mu_{e^-}$, $\mu_{e^-} = E_F$ [18], получаем условие равновесного распределения ионов меди по образцу

$$\mu_{\text{Cu}^{1+}}^1 + E_{F1} = \mu_{\text{Cu}^{1+}}^2 + E_{F2}, \quad (4)$$

где $E_{F1,2}$ — энергия Ферми электронов, отсчитанная от края зоны проводимости кристалла.

Для стандартной зоны имеем

$$\alpha = \frac{k_0}{e} \left[\frac{(r+2)}{(r+1)} \frac{F_{r+1}(\eta)}{F_r(\eta)} - \eta \right], \quad (5)$$

где $F_k(\gamma)$ — интеграл Ферми, $\gamma = E_F/k_0T$ — приведенный химический потенциал, r — параметр рассеяния, равный ~ 0 для всех образцов (акустическое рассеяние) [1].

Согласно (5), из условия выравнивания термоэдс $\alpha^{300\text{ K}}$ по образцу (рис. 5) следует, что при равновесии $E_F = E_{F_1}$.

Таким образом, в Bi_2Te_3 (так же как и в Cu_{2-x}Se [13]) определяющий вклад в диффузионные эффекты вносят электронная подсистема кристаллов и соответствующие внутренние электрические поля, действующие в образцах.

В частности, можно показать, что высокая скорость диффузионных эффектов, наблюдавшихся в исследованных образцах Bi_2Te_3 (рис. 1—5), является следствием биполярного эффекта (БЭ) — ускорения ионов меди более подвижными электронами (дырками) при их совместной диффузии в материале.¹

При этом отличие полученных в этой работе для образцов $\text{Bi}_2\text{Te}_3\langle\text{Cu}\rangle$ ($N_i \sim \sim 10^{19} \text{ см}^{-3}$) значений $D_{\parallel}^{300\text{ K}}$ от данных, приведенных в [2] (где $10^{18} < N_i < < 10^{19} \text{ см}^{-3}$), может быть связано с различным уровнем легирования образцов ($D \sim N_i$ при БЭ, согласно [10]).

БЭ и внутренние электрические поля действуют при любом диффузионном перемещении меди по образцам, приводя к высокой скорости входа меди в твердый раствор (или выхода из него), ПДЭ, ТДЭ, ЭДЭ и процессов гомогенизации материала (рис. 1—5).

Диффузионные потоки меди при свободной диффузии, ПДЭ, ТДЭ и ЭДЭ в образцах могут быть выражены в виде

$$j = -D' \frac{\delta\mu}{\delta l} = -D \frac{dN}{dl} - D' \left[\frac{Q^*}{T} \frac{dT}{dl} + \frac{\delta\mu}{\delta\varepsilon} \frac{d\varepsilon}{dl} \right] + \frac{D}{kT_0} N_i Z^* e E, \quad (6)$$

где D' — коэффициент пропорциональности, μ — химический потенциал атома меди, Q^* и Z^* — теплота переноса и эффективный заряд иона меди, E — внешнее электрическое поле, e — элементарный заряд.

При $j=0$ (стационарное состояние), $d\varepsilon/dl = E = 0$, $\Delta\mu = \Delta E_F$ из выражения (6) и экспериментальных данных по ТДЭ (рис. 3, кривая 3) получаем оценку теплоты переноса в Bi_2Te_3 в расчете на один атом меди $Q^* = (0.15 \pm 0.05)$ эВ (для Cu_{2-x}Se $Q^* = 0.01-1$ эВ в зависимости от температуры [7]).

Столь высокие значения Q^* и соответственно ТДЭ в Bi_2Te_3 (по аналогии с Cu_{2-x}Se [7]) могут быть связаны с существованием основного и возбужденного состояний у атома меди в кристаллической решетке Bi_2Te_3 , дающим возможность переноса тепла $Q \sim \Delta E$ (здесь ΔE — энергия возбуждения) от горячего конца образца к холодному.

При $j = dT/dl = d\varepsilon/dl = 0$, $Z^* \sim 1$ (что соответствует образцам с $p, n < 2 \times \times 10^{19} \text{ см}^{-3}$, использованным в настоящей работе и в [15, 16]) из соотношения (6) и экспериментальных данных по ЭДЭ для образца $\text{Bi}_2\text{Te}_3\langle\text{Cu}\rangle$ (рис. 4, кривые 5, 6) ($\Delta N/\Delta l \sim 1.5 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$) получаем $N_i \sim 1 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$, т. е. в ЭДЭ участвуют практически все ионы меди, имеющиеся в образце (см. таблицу).

Заключение. В настоящей работе в сплавах типа Bi_2Te_3 , легированных медью, обнаружен и исследован ряд сверхбыстрых диффузионных эффектов, связанных с входом меди в твердый раствор (или выходом из него) и ее перемещением по образцу под действием внутренних и внешних электрических полей, перепадов давлений и температур (рис. 1—5). Диффузионным эффектам могут сопутствовать изменения массы $\Delta m/m$ и размеров образцов $\Delta l/l$ (эффект Киркендалла) (см. таблицу).

В целом все эффекты, наблюдавшиеся для сплавов типа Bi_2Te_3 , были подобны соответствующим диффузионным эффектам в суперионном проводнике Cu_{2-x}Se [3, 5-13].

Высокая скорость наблюдавшихся эффектов есть следствие биполярного эффекта (БЭ) — ускорения ионов меди более подвижными электронами (дырками) при их совместной диффузии в образцах.

Особенностями диффузионных эффектов в сплавах Bi_2Te_3 являются их высокая анизотропия, связанная с анизотропией кристаллической структуры

¹ Особенности БЭ в Bi_2Te_3 будут рассмотрены нами дополнительно.

соединения [1], а также возможность изменения типа проводимости образцов ($p \rightarrow n$) при входе меди в твердый раствор (или выходе из него) и при перемещении меди по образцу под действием градиентов давления, температуры, внутренних и внешних электрических полей.

Благодарим С. Н. Чижевскую за поликристаллические образцы Bi_2Te_3 , предоставленные для измерений.

Список литературы

- [1] Гольцман Б. М., Кудинов В. А., Смирнов И. А. Полупроводниковые термоэлектрические материалы на основе Bi_2Te_3 . М., 1972. 320 с.
- [2] Carlson R. O. // J. Phys. Chem. Sol. 1959. V. 13. N 1/2. P. 65—70.
- [3] Sussman H., Loof L. // Phys. St. Sol. (a). 1976. V. 37. N 1. P. 467—473.
- [4] Коржуев М. А., Банкина В. Ф. // Физ. и хим. обр. матер. 1990. № 4. С. 134—139.
- [5] Коржуев М. А. // Физ. и хим. обр. матер. 1989. № 3. С. 121—126.
- [6] Коржуев М. А. // Физ. и хим. обр. матер. 1989. № 1. С. 92—95.
- [7] Коржуев М. А., Лаптев А. В. // ФТТ. 1987. Т. 29. В. 9. С. 2646—2650.
- [8] Коржуев М. А. // ФТТ. 1988. Т. 30. В. 3. С. 690—695.
- [9] Абрикосов Н. Х., Коржуев М. А., Банкина В. Ф., Кузнецова И. В. // ЖТФ. 1987. Т. 57. В. 7. С. 1406—1409.
- [10] Коржуев М. А. // ФТТ. 1989. Т. 31. В. 10. С. 25—32.
- [11] Сирота Н. Н., Коржуев М. А., Лобзов М. А., Абрикосов Н. Х., Банкина В. Ф. // ДАН СССР. 1985. Т. 281. В. 1. С. 75—77.
- [12] Коржуев М. А., Абрикосов Н. Х., Банкина В. Ф. // Сварочное производство. 1987. № 4. С. 18.
- [13] Коржуев М. А., Лаптев А. В., Абрикосов Н. Х. // ФТТ. 1987. Т. 29. В. 5. С. 1543—1546.
- [14] Абрикосов Н. Х., Иванова Л. Д., Карпинский О. Г., Свечникова Т. Е. // Изв. АН СССР. Неорг. матер. 1977. Т. 23. В. 7. С. 1128—1131.
- [15] Priemuth A. // Phys. St. Sol. (a). 1981. V. 67. N 2. P. 505—510.
- [16] Priemuth A., Sussman H. // Phys. St. Sol. (a). 1983. V. 20. N 1. P. K7—K9.
- [17] Sagar A., Faust J. W. // J. Appl. Phys. 1967. V. 38. N 9. P. 3479—3483.
- [18] Чеботин В. Н. Химическая диффузия в твердых телах. М., 1989. 207 с.

Институт металлургии
им. А. А. Байкова АН СССР
Москва

Получена 14.05.1991
Принята к печати 28.06.1991