

05.2; 06.2

© 1991

КОЭФФИЦИЕНТ ДИФФУЗИИ ПОДВИЖНОЙ МЕДИ
В МОНОКРИСТАЛЛАХ $Bi_2Te_3<Cu>$
 ρ - И n - ТИПА ПРОВОДИМОСТИ

М.А. Коржуев, Т.Е. Свечникова,
В.С. Гарнык, А.Н. Милых

В монокристаллических образцах теллурида висмута, легированного медью $Bi_2Te_3<Cu>$, обнаружен существенный рост коэффициента диффузии подвижной меди вдоль плоскостей спайности D (от $\sim 10^{-6}$ до $\sim 10^{-4}$ см²/с) при изменении типа проводимости образцов от ρ - к n -. Эффект объясняется ускорением биполярной диффузии ионов меди и электронов (дырок) вблизи ρ - n -перехода.

При диффузии меди и серебра в суперионных проводниках группы $ABVI$ ($A = Ag, Cu, B = S, Se, Te$), обладающих смешанной электронной (дырочной) и ионной проводимостью, наблюдали значения коэффициентов диффузии $D \sim 10^{-1} - 10^{-5}$ см²/с, рекордные для твердых тел [1-3]. Столь высокие значения D связываются с биполярным эффектом (БЭ) - ускорением ионов более подвижными электронами (дырками) при их совместной диффузии в материалах [3-8].

Теория биполярной (т.н. „химической“) диффузии дает для соответствующего коэффициента диффузии выражение:

$$D = t_{n,\rho} D_i + t_i D_{n,\rho}, \quad (1)$$

где $t_{n,\rho} = \sigma_{n,\rho} / \sigma$, $t_i = \sigma_i / \sigma$ - электронные (дырочные) и ионные числа перекоса, $\sigma = \sigma_i + \sigma_{n,\rho}$ - удельная проводимость, σ_i и $\sigma_{n,\rho}$ - ионные и электронные компоненты проводимости, D_i и $D_{n,\rho}$ - коэффициенты диффузии ионов и электронов [6]. При $\sigma_{n,\rho} \gg \sigma_i$

$$D = D_i \left(\frac{N_i}{n(\rho)k} + 1 \right), \quad (2)$$

где N_i и $n(\rho)$ - концентрация подвижных ионов и электронов (дырок), $k = d \lg n(\rho) / d\eta$, $\eta = E_F / k_0 T$, E_F - энергия Ферми электронов (дырок) [4].

Сплавы типа Bi_2Te_3 , исследованные в настоящей работе, представляют собой слоистые кристаллы с ромбоэдрической симметрией (пространственная группа симметрии $R\bar{3}m$), состоящие из чередующихся вдоль тригональной оси слоев - квинтетов атомов

($Te^1 - Bi - Te^2 - Bi - Te^1$) [9]. Химическая связь в пределах квинтетов сильная ковалентно-ионная, между квинтетами — слабая Ван-дер-Ваальса ($Te^1 - Te^1$), что и определяет возможность двумерной суперионной проводимости Ag , Au и Cu в кристаллах Bi_2Te_3 вдоль плоскостей спайности (например, для меди $D_{||}^{300K} = 10^{-6}$ см²/с, при этом $D_{\perp}^{300K} = 10^{-9} D_{||}$) [10]. Медь является донорной добавкой в $p-Bi_2Te_3$, растворяется в количестве до ~ 1 ат.% и может вызвать конверсию типа проводимости в образцах [9].

В настоящей работе обнаружено, что вблизи точки конверсии коэффициент диффузии подвижной меди в $Bi_2Te_3 \langle Cu \rangle$ при комнатной температуре возрастает до $D \sim 10^{-4}$ см²/с, что делает указанные материалы интересными объектами как для теоретических исследований, так и для конструирования ионных приборов [2,6].

Монокристаллы Bi_2Te_3 (плотность дислокаций $10^2 - 10^3$ см⁻²) выращивали методом Чохральского с подпиткой жидкой фазы из плавающего тигля (исходные компоненты: висмут — Ви-0000, теллур — ОСЧ) [11]. Для исследований использовали образцы размерами $1 \times 3 \times 10$ мм, ориентированные параллельно плоскостям спайности.

Образцы насыщали медью электрохимическим методом в короткозамкнутых ячейках $Cu/aq. CuSO_4 / Bi_2Te_3$ (здесь $aq. CuSO_4$ — насыщенный водный раствор медного купороса в воде) [12].

В процессе насыщения образцов медью измеряли: 1) э.д.с. E^{300K} ячейки $Cu/aq. CuSO_4 / Bi_2Te_3 \langle Cu \rangle$ с помощью цифрового вольтметра Ш68002-01 (входное сопротивление > 100 МОм); 2) массу образцов с точностью $\delta(\Delta m/m) \sim 5 \cdot 10^{-5}$; 3) термоэдс α^{300K} образцов микрозондовым методом с точностью $\sim 5\%$; 4) коэффициент Холла R^{300K} и удельное электросопротивление ρ^{300K} на переменном токе 50 мА в магнитном поле 3,3 кЭ с точностью $\sim 5\%$; 5) коэффициент диффузии подвижной меди в образцах $D_{||}^{300K}$ методом спада концентрационной поляризации с точностью $\sim 10-15\%$ [6-8].

На рис. 1 показано изменение различных характеристик образца $p-Bi_2Te_3$ в зависимости от времени его насыщения медью в ячейке $Cu/aq. CuSO_4 / Bi_2Te_3$. В процессе насыщения величина э.д.с. E ячейки уменьшалась, приближаясь к нулю по мере достижения максимальной равновесной концентрации меди (кривая 2) [12].

При $E \sim 0.13$ В в материале происходил $p-n$ -переход, сопровождавшийся изменением знака термоэдс α (кривая 1), коэффициента Холла R , максимумом электросопротивления ρ (кривая 5) и минимумом холловской концентрации дырок (электронов) $\rho^* = A/Re$ (здесь $A=1$ — холловский фактор, e — заряд электрона) (кривая 4). Концентрацию атомов меди N , вошедших в образец, определяли по изменению массы ($\Delta m/m \sim +0.0012$, $N \sim 9 \cdot 10^{19}$ см⁻³ в состоянии насыщения) (кривая 3, рис. 1), концентрацию электроактивных ионов меди — из холловских данных при $A=0.3$ ($N_i =$

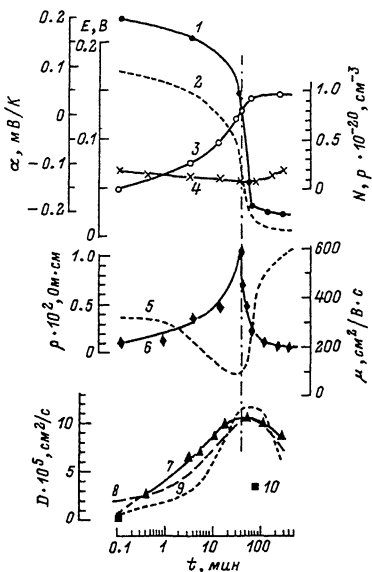


Рис. 1. Изменение характеристик ($T = 300 \text{ K}$) образца Bi_2Te_3 ($1 \times 3 \times 10 \text{ мм}$) в зависимости от времени его насыщения медью в короткозамкнутой ячейке $\text{Cu}/\text{aq. CuSO}_4/\text{Bi}_2\text{Te}_3$. 1 - термоэдс α ; 2 - э.д.с. ячейки E ; 3 - концентрация введенных атомов меди N ; 4 - холловская концентрация дырок (электронов) ρ^* ; 5 - удельное электросопротивление ρ ; 6 - холловская подвижность дырок (электронов) μ ; 7-10 - коэффициенты диффузии меди D ; 7 - эксперимент; 8-9 - расчет; 10 - данные [9]. Штрих-пунктирная линия соответствует области конверсии.

$= 0.6 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ в точке конверсии, $N_i = 1.2 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ в состоянии насыщения). Различие в значениях N и N_i может быть связано с тем, что часть меди в образцах Bi_2Te_3 находится в нейтральном состоянии [9].

Коэффициент диффузии меди $D^{300\text{K}}$ (кривая 7, рис. 1) исследовали путем измерения временных зависимостей разности термоэдс $\Delta\alpha^{300\text{K}} = f(t)$ на концах образца с исходным неоднородным распределением меди по длине ($\Delta\alpha_0 = \Delta\alpha(t=0) = 50\text{--}100 \text{ мкВ/К}$) (рис. 2). Неоднородное (близкое к линейному) распределение меди по длине образца получали с помощью термодиффузионного эффекта [4, 9]. Для этого один из концов образца нагревали, а другой охлаждали ($t = 10\text{--}20 \text{ мин}$, $\Delta T = 40\text{--}80 \text{ K}$, $T = 320\text{--}340 \text{ K}$), затем образец закаливали в воду [4].

Каждую экспериментальную точку на кривой 7, рис. 1 определяли по угловому наклону логарифмических зависимостей

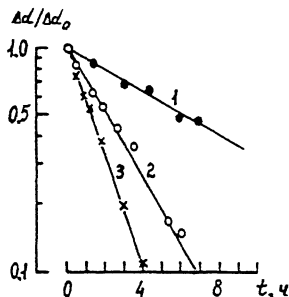


Рис. 2. Кривые спада концентрационной поляризации $\Delta\alpha/\Delta\alpha_0$ в образцах $Bi_2Te_3\langle Cu \rangle$ с неоднородным распределением меди по длине в зависимости от времени выдержки при $T=300$ К. Время насыщения образцов медью до измерений: t , мин: 1 - 0.4; 2 - 3; 3 - 50.

$$\frac{\Delta\alpha}{\Delta\alpha_0} \sim \frac{\Delta E}{\Delta E_0} = \frac{8}{\pi^2} \exp\left(-\frac{\pi^2 D t}{l^2}\right), \quad (3)$$

где $\Delta\alpha(\Delta E)$ и $\Delta\alpha_0(\Delta E_0)$ - разности термоэдс α и э.д.с. E на торцах образца в момент времени t при $t \sim 0$, l - длина образца (рис. 2). Были получены значения D для образцов с содержанием меди $N_i \approx 0.8 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$, экстраполяция кривой 7 к значению $N_i \sim 0$ дает значения D_i , близкие к приведенным для Bi_2Te_3 в работе [10], где использовали образцы с концентрацией ионов меди в объеме $N_i \sim 10^{15} - 10^{17} \text{ см}^{-3}$ (точка 10) [9]. Из кривой 7, рис. 1 видно, что коэффициент диффузии меди в образцах $Bi_2Te_3\langle Cu \rangle$ возрастает с ростом N_i на ~ 2 порядка по сравнению с нелегированным Bi_2Te_3 , достигая максимума ($\sim 10^{-4}$) вблизи точки конверсии.

Полученный результат мы объясняем действием БЭ. На рис. 1 (кривая 8) приведены результаты расчета величины D по формуле БЭ (2). При расчетах в качестве величины концентрации подвижных ионов меди в выражении (2) использовали величины N ($D_i = 4 \cdot 10^{-6} \text{ см}^2/\text{с}$, кривая 9) либо N_i ($D_i = 2 \cdot 10^{-5} \text{ см}^2/\text{с}$, кривая 8), ρ^* (кривая 4), $k=1$ (стандартная зона, невырожденный случай - $E_F \sim 0$), $\rho = \rho^*/A$, $A=0.3$ (следствие сложной зонной структуры) [9].

Из рис. 1 видно, что кривые 7, 8-9 качественно согласуются друг с другом. При этом максимум D вблизи ρ - n -переходов объясняется ростом N_i и соответствующим минимумом $\rho(n)$, а большие значения D в n -области - большими N_i и μ (кривые 4,6).

Используя выражение $\sigma_i = e N_i \mu_i$ и соотношение Эйнштейна $\mu_i = D_i e / k_0 T$, получаем для максимального значения ионной проводимости в кристаллах $Bi_2Te_3 \langle Cu \rangle$: $\sigma_i \sim 5 \cdot 10^{-2} \text{ См/см} \ll \sigma_{p,n} = \rho^{-1} \sim 100-800 \text{ См/см}$.

Таким образом, в настоящей работе обнаружен существенный рост коэффициента диффузии подвижной меди (до $D \sim 10^{-4} \text{ см}^2/\text{с}$) в слоистых кристаллах $Bi_2Te_3 \langle Cu \rangle$ вблизи точки конверсии. Обнаруженный эффект делает указанные материалы интересными объектами как для теоретических исследований двумерной суперионной проводимости, так и для конструирования соответствующих ионных приборов.

С п и с о к л и т е р а т у р ы

- [1] М а н н и н г Дж. Кинетика диффузии атомов в кристаллах. М.: Мир, 1971. 278 с.
- [2] Физика суперионных проводников / Под ред. М.Б.Соломона. Рига: Зинатне, 1982. 316 с.
- [3] L o r e n z G., W a g n e r C. // J. Chem. Phys. 1957. V. 26. N 6. P. 1605-1606.
- [4] К о р ж у е в М.А. // ФТТ. 1989. Т. 31. № 10. С. 25-32.
- [5] Y o k o t a I., M i y a t a n y S. // Solid State Ionics. 1981. V. 3/4. P. 17-21.
- [6] Ч е б о т и н В.Н. Химическая диффузия в твердых телах. М.: Наука, 1989. 207 с.
- [7] Я к ш и б а е в Р.А., Б а л а п а н о в М.Х. // ФТТ. 1987. Т. 29. № 9. С. 2819-2821.
- [8] К о р ж у е в М.А. // ФХОМ. 1990. № 6. С. 132-137.
- [9] Г о л ь ц м а н Б.М., К у д и н о в В.А., С м и р н о в И.А. Полупроводниковые термоэлектрические материалы на основе Bi_2Te_3 . М.: Наука, 1972. 320 с.
- [10] C a r l s o n R.O. // J. Phys. Chem. Solids. 1959. V. 13. N 1/2. P. 65-70.
- [11] А б р и к о с о в Н.Х., И в а н о в а Л.Д., К а р п и н с к и й О.Г., С в е ч н и к о в а Т.Е. // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1977. Т. 23. № 7. С. 1128-1131.
- [12] К о р ж у е в М.А. // ФХОМ. 1989. № 3. С. 121-126.

Поступило в Редакцию
10 июня 1991 г.