

# Электрохимические исследования процессов легирования медью слоистых кристаллов семейства $[(\text{Ge}, \text{Sn}, \text{Pb})(\text{Te}, \text{Se})]_m [(\text{Bi}, \text{Sb})_2(\text{Te}, \text{Se})_3]_n$ ( $m, n = 0, 1, 2 \dots$ )

© М.А. Кротова, М.А. Коржув<sup>†</sup>, Е.С. Авилов

Институт металлургии и материаловедения им. А.А.Байкова Российской академии наук, 119334 Москва, Россия

<sup>†</sup> E-mail: korzhuev@imet.ac.ru

(Получена 27 декабря 2016 г. Принята к печати 12 января 2017 г.)

Изучены процессы интеркаляции меди в ван-дер-ваальсовы (VdW) щели слоистых тройных сплавов семейства  $[(\text{Ge}, \text{Sn}, \text{Pb})(\text{Te}, \text{Se})]_m [(\text{Bi}, \text{Sb})_2(\text{Te}, \text{Se})_3]_n$  ( $m, n = 0, 1, 2 \dots$ ), изменяющие электрические, механические и другие физические свойства образцов. Обнаружено пропорциональное снижение концентрации интеркалированной меди  $\Delta N_{\text{Cu}}$  при уменьшении относительной объемной плотности щелей Ван-дер-Ваальса  $D_{\text{VdW}} = 1/s$  с ростом слойности пакетов  $s$ , а также их толщины  $\xi_1$  при изменении состава тройных сплавов.

DOI: 10.21883/FTP.2017.07.44647.33

## 1. Введение

Слоистые кристаллы (СК) типа  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  (структурный тип тетрадимита  $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{S}$ , пространственная группа симметрии  $R\bar{3}m$ ) состоят из 5-слойных пакетов ( $s5$ ), разделенных щелями Ван-дер-Ваальса (VdW) [1]. Химическая связь в щелях VdW существенно ослаблена, поэтому в них легко могут быть интеркалированы быстро диффундирующие примеси (доноры  $\text{Cu}$ ,  $\text{Ag}$  и др.), изменяющие электрические и другие физические свойства сплавов [2,3]. Ранее на основе бинарных сплавов (БС) типа  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  были синтезированы тройные сплавы (ТС) семейства  $[(\text{Ge}, \text{Sn}, \text{Pb})(\text{Te}, \text{Se})]_m [(\text{Bi}, \text{Sb})_2(\text{Te}, \text{Se})_3]_n$  ( $m, n = 0, 1, 2 \dots$ ) с измененной по сравнению с  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  слойностью [4,5]. Полученные ТС имеют более сложную структуру слоев (пакеты  $s5, s7, s9, s11, s13 \dots$ ). При этом в зависимости от соотношения  $m/n$  толщина слоевых пакетов в них меняется в пределах  $\xi_1 = 1-3$  нм, а период сверхструктуры вдоль тригональной оси  $\bar{3}$  — в пределах  $\xi_2 = 2-18$  нм [6]. Соответствующее изменение

относительной плотности щелей VdW  $D_{\text{VdW}} = 1/s$  в зависимости от слойности  $s$  пакетов в кристаллах типа  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  в сравнении с другими СК показано на рис. 1 [7]. Из рис. 1 видно, что в кристаллах типа  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  при переходе БС  $\rightarrow$  ТС величина  $D_{\text{VdW}}$  уменьшается. Можно предположить, что уменьшение  $D_{\text{VdW}}$  может приводить к изменению равновесной концентрации примесей, которые можно интеркалировать в щели VdW семейства ТС  $[(\text{Ge}, \text{Sn}, \text{Pb})(\text{Te}, \text{Se})]_m [(\text{Bi}, \text{Sb})_2(\text{Te}, \text{Se})_3]_n$  ( $m, n = 0, 1, 2 \dots$ ).

Целью настоящей работы было экспериментальное исследование процессов интеркаляции меди в ТС различных составов методом автоэлектрохимического легирования (АЭХЛ) образцов [2,3].

## 2. Эксперимент

Для исследований использовали поликристаллические сплавы: I —  $(\text{GeTe})_m(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_n$ ; II —  $(\text{GeTe})_m(\text{Sb}_2\text{Te}_3)_n$  и III —  $(\text{PbTe})_m(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_n$ . Сплавы синтезировали при температуре  $T = 1020-1190$  К, а затем охлаждали со скоростью 4 К/мин до  $T = 770$  К. При этой температуре сплавы отжигали в течение 200–400 ч, а затем закачивали погружением в воду. Использовали образцы (X) произвольной формы (массой  $m \approx 3-4$  г), которые помещали в электрохимическую ячейку (ЭХЯ)  $\langle X/\text{aq. CuSO}_4/\text{Cu} \rangle$  [2,3]. АЭХЛ проводили в течение  $t = 100$  ч в короткозамкнутых ЭХЯ путем помещения образца с надетым на него медным „хомутом“ непосредственно в электролит [2].

До/после АЭХЛ измеряли эдс разомкнутых ЭХЯ:

$$E = -(\mu_{\text{Cu}}^X - \mu_{\text{Cu}}^0)/Ze. \quad (1)$$

Здесь  $\mu_{\text{Cu}}^X$  и  $\mu_{\text{Cu}}^0$  — электрохимические потенциалы атомов меди в исследуемых образцах (X) и в металлической меди,  $Ze$  — заряд, переносимый ионом меди  $\text{Cu}^{2+}$  в электролите ( $Z = 2$ ),  $e$  — элементарный заряд.

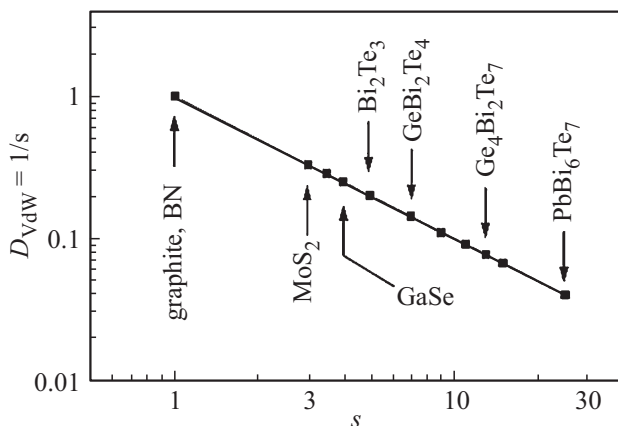


Рис. 1. Сравнение относительной объемной плотности щелей Ван-дер-Ваальса  $D_{\text{VdW}} = 1/s$  в зависимости от слойности пакетов  $s$  в различных СК [7].

Слойность образцов  $\bar{s}$ , эдс  $E$  АЭХЯ, термоэдс  $\alpha$ , а также концентрация меди  $\Delta N_{Cu}$ , интеркалированной в образцы ( $T = 300$  К)

Номер образца	Состав и тип проводимости образцов	$\bar{s}$	$E_0$ , мВ	$E$ , мВ	$\alpha_0$ , мкВ/К	$\alpha$ , мкВ/К	$\Delta N_{Cu}$ , $10^{19} \text{ см}^{-3}$
1	$p\text{-GeTe}(\alpha)$	2	90.4	75.6	30	36	0.5
2	$p\text{-Ge}_9\text{Bi}_2\text{Te}_{12}$	7.7	110.2	62.4	87	67	—
3	$p\text{-Ge}_8\text{Bi}_2\text{Te}_{11}$	7	−19.2	61.1	88	58	—
4	$p\text{-Ge}_7\text{Bi}_2\text{Te}_{10}$	6.3	−44.4	20.3	87	54	—
5	$p\text{-Ge}_6\text{Bi}_2\text{Te}_9$	5.7	80.9	33.8	102	58	—
6	$p\text{-Ge}_5\text{Bi}_2\text{Te}_8$	15	24.2	42.7	102	59	—
7	$p\text{-Ge}_4\text{Bi}_2\text{Te}_7$	13	−30.2	−25.8	133	61	—
8	$p\text{-Ge}_3\text{Bi}_2\text{Te}_6$	11	−20.4	81.6	129	62	—
9	$p\text{-Ge}_2\text{Bi}_2\text{Te}_5$	9	154.6	50.8	93	43	—
10	$n\text{-Ge}_{1.2}\text{Bi}_2\text{Te}_4$	7	61.8	−82.1	−104	−75	2
11	$n\text{-GeBi}_2\text{Te}_4$	7	150.3	140.1	−81	−62	2
12	$n\text{-GeBi}_4\text{Te}_7$	6	129.7	45	−110	−65	3.5
14	$n\text{-GeBi}_6\text{Te}_{10}$	5.5	136.8	36.1	13	−69	3
15	$n\text{-GeBi}_8\text{Te}_{13}$	5.4	130.1	39.7	−75	−75	0
16	$n\text{-GeBi}_{10}\text{Te}_{16}$	5.8	135.9	38.2	−89	−33	3
17	$p\text{-Bi}_2\text{Te}_3$	5	135.8	23.3	341	−161	4
18	$p\text{-Ge}_5\text{Sb}_2\text{Te}_8$	13	132.1	8.95	28	33	1
19	$p\text{-Ge}_4\text{Sb}_2\text{Te}_7$	15	105	40.5	34	34	0
20	$p\text{-Ge}_3\text{Sb}_2\text{Te}_6$	11	146.1	−30.3	29	32	2
21	$p\text{-Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$	9	147.9	−43.7	28	37	3
22	$p\text{-GeSb}_2\text{Te}_4$	7	133	10.9	29	39	4
23	$p\text{-GeSb}_4\text{Te}_7$	6	125.1	17.2	30	38	5
24	$p\text{-GeSb}_6\text{Te}_{10}$	5.7	161.5	129.6	28	49	4.5
25	$p\text{-GeSb}_8\text{Te}_{13}$	5.5	143.1	20.5	28	30	3
32	$p\text{-PbTe}$	2	43.2	26.7	−230	−151	2
35	$n\text{-PbBi}_2\text{Te}_4$	7	145	9.1	−56	−47	2
36	$n\text{-Pb}_2\text{Bi}_6\text{Te}_{11}$	6.3	132.5	47.4	−40	−37	1
37	$n\text{-PbBi}_4\text{Te}_7$	6	138.8	−7.6	−56	−49	2
38	$n\text{-PbBi}_6\text{Te}_{10}$	5.7	110.3	92.3	−41	−40	0
39	$n\text{-PbBi}_8\text{Te}_{13}$	5.5	78.95	40.4	−61	−53	1

Примечание. Индексом (0) отмечены значения  $E$  и  $\alpha$  до АЭХЛ.

Для измерений  $E$  использовали вольтметр Ц300 с входным сопротивлением  $R_{in} > 1000$  МОм. По величине и знаку  $E$  определяли возможность интеркаляции меди в сплавы („+“ на образце — да; „−“ — нет), а также степень близости результатов АЭХЛ к равновесным условиям ( $E = 0$ ). Количество меди  $\Delta N_{Cu}$ , введенной в образцы при АЭХЛ, определяли методом измерения термоэдс  $\alpha$  образцов до/после АЭХЛ [1,2].<sup>1</sup>

Всего было исследовано 39 образцов различного состава (см. таблицу).

### 3. Экспериментальные результаты

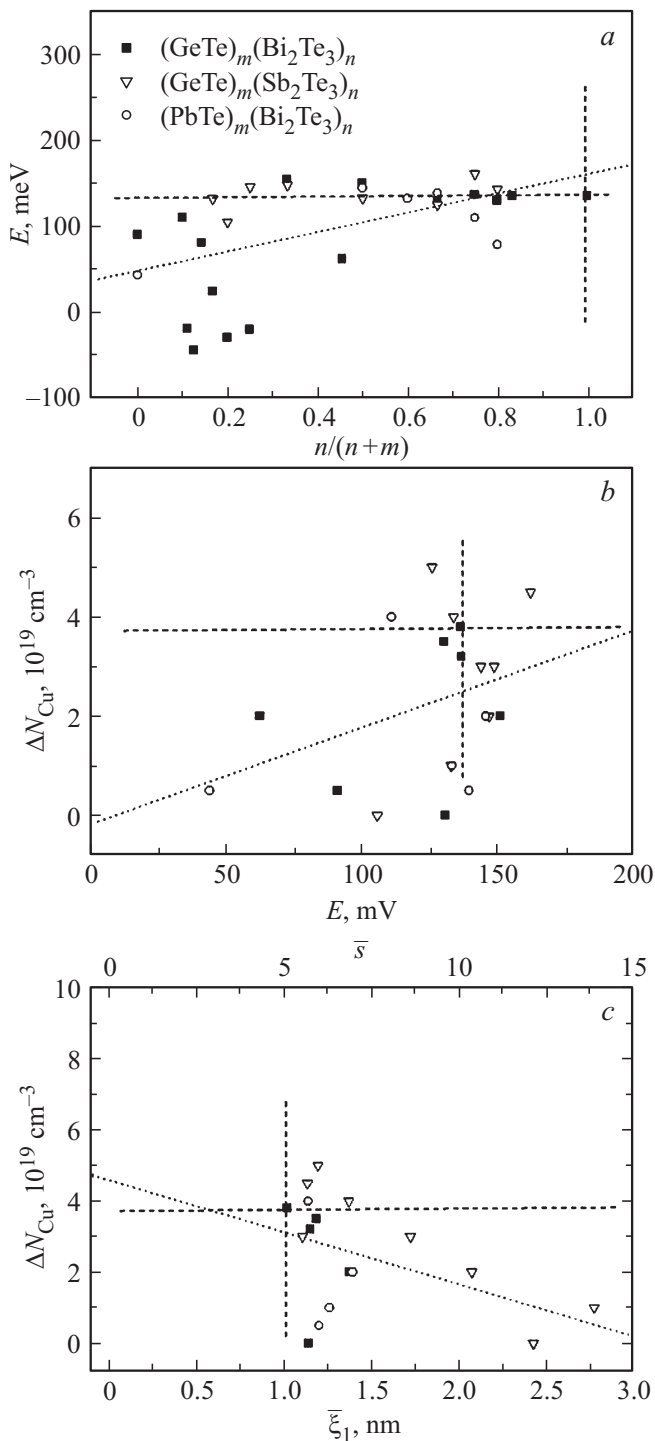
В таблице и на рис. 2 показаны результаты измерения эдс  $E$  АЭХЯ, а также концентрации меди  $\Delta N_{Cu}$ , интеркалированной в образцы, в зависимости от состава, от  $n/(n+m)$  ТС, а также параметров  $\xi_1$  ( $\bar{\xi}_1$ ) и  $s$  ( $\bar{s}$ ). Здесь  $\bar{\xi}_1$  и  $\bar{s}$  — средние взвешенные значения  $\xi_1$  и  $s$  для

<sup>1</sup> Для образцов 2–9 (см. таблицу), находящихся вблизи перехода  $p \rightarrow n$ , величину  $\Delta N_{Cu}$  по изменениям  $\alpha$  точно оценить не удалось.

мультипакетных ТС. Штриховыми линиями на рис. 1 и 2 показаны соответствующие характеристики сплавов  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ , пунктиром — общие статистические линейные тренды исследуемых зависимостей.

Согласно рис. 2,  $a$ , величина  $E$ , измеренная до АЭХЛ, возрастала с ростом  $n/(n+m)$  (пунктирная линия). В свою очередь, концентрация меди  $\Delta N_{Cu}$ , интеркалированной в образцы, также возрастала с ростом величины  $E$  (рис. 2,  $b$ ), и убывала с ростом  $\xi_1$  ( $\bar{\xi}_1$ ) и  $s$  ( $\bar{s}$ ) (пунктирная линия на рис. 1,  $c$ ). При переходе от  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  к ТС величина  $\Delta N_{Cu}$  понижалась, что соответствует увеличению слойности  $s$  и снижению относительной плотности щелей  $VdW$   $D_{VdW} = 1/s$  (рис. 1 и 2). С ростом параметров  $s$  и  $\bar{\xi}_1$  величины  $E$  и  $\Delta N_{Cu} \sim 1/s \sim 1/\bar{\xi}_1$  убывали в пропорции, близкой к 1:1 (пунктирная линия на рис. 2,  $c$ ). Снижение  $E$  и  $\Delta N_{Cu}$  мы объясняем уменьшением объемной плотности щелей Ван-дер-Ваальса  $D_{VdW} = 1/s$  в образцах с ростом  $s$  и  $\xi_1$  (рис. 1).

После проведения АЭХЛ для большинства образцов выполнялось условие  $E \rightarrow 0$ , что соответствует предельной равновесной концентрации меди  $\Delta N_{Cu}$ , интер-



**Рис. 2.** Зависимости эдс  $E$  разомкнутых ЭХЯ от состава (а), концентрации меди  $\Delta N_{\text{Cu}}$ , интеркалированной в образцы, от эдс  $E$  ЭХЯ (b) и параметров  $\bar{s}$ ,  $\bar{\xi}_1$  ТС (c).

калированной в образцы (см. таблицу). Соотношения  $E > 0$ , наблюдаемые для отдельных образцов после АЭХЛ (см. таблицу), можно объяснить их недостаточно равновесным состоянием, связанным с внутренними механическими напряжениями, обычно присутствующими в поликристаллах.

#### 4. Заключение

Таким образом, обнаружено пропорциональное снижение концентрации меди  $\Delta N_{\text{Cu}}$ , интеркалированной в слоистые образцы  $[(\text{Ge,Sn,Pb})(\text{Te,Se})]_m[(\text{Bi,Sb})_2(\text{Te,Se})_3]_n$  ( $m, n = 0, 1, 2 \dots$ ), с ростом слоистости пакетов  $s$  ( $\bar{s}$ ), а также их средней толщины  $\bar{\xi}_1$  ( $\bar{\xi}_1$ ), связанное с уменьшением относительной объемной плотности щелей Ван-дер-Ваальса  $D_{\text{vdW}} = 1/s$  в образцах.

#### Список литературы

- [1] Б.М. Гольцман, В.А. Кудинов, И.А. Смирнов. *Полупроводниковые термоэлектрические материалы на основе  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$*  (М., Наука, 1972) с. 14.
- [2] М.А. Коржув, Т.Е. Свечникова. ФТП, **25** (12), 2141 (1991).
- [3] М.А. Коржув. ФТТ, **38** (3), 883 (1996).
- [4] Л.Е. Шелимова, О.Г. Карпинский, П.П. Константинов, Е.С. Авилов, М.А. Кретьова, В.С. Земсков. Неорг. матер., **37** (4), 421 (2001); Неорг. матер., **40** (5), 451 (2004).
- [5] В.С. Земсков, Л.Е. Шелимова, О.Г. Карпинский, П.П. Константинов, Е.С. Авилов, М.А. Кретьова, И.Ю. Нихезина. Термоэлектричество, № 1, 18 (2010); Термоэлектричество, № 1, 18 (2012).
- [6] М.А. Коржув, И.В. Катин, М.А. Кретьова, Е.С. Авилов. *Механические свойства современных конструкционных материалов* (М., ИМЕТ РАН, 2016) с. 65.
- [7] М.А. Кретьова, М.А. Коржув, А.Б. Михайлова, И.В. Катин, Е.С. Авилов. *Механические свойства современных конструкционных материалов* (М., ИМЕТ РАН, 2016) с. 73.

Редактор Л.В. Шаронова

#### Electrochemical studies of layered crystals family $[(\text{Ge,Sn,Pb})(\text{Te,Se})]_m[(\text{Bi,Sb})_2(\text{Te,Se})_3]_n$ ( $m, n = 0, 1, 2 \dots$ ) doped with copper

M.A. Kretova, M.A. Korzhuev, E.S. Avilov

Baikov Institute of Metallurgy and Material Science, Russian Academy of Sciences, 119334 Moscow, Russia

**Abstract** The processes of intercalation of copper in the Van der Waals (vdW) slit of layered ternary alloys of the family  $[(\text{Ge,Sn,Pb})(\text{Te,Se})]_m[(\text{Bi,Sb})_2(\text{Te,Se})_3]_n$  ( $m, n = 0, 1, 2 \dots$ ), which change the electrical, mechanical and other physical properties of the samples, are studied. A proportional reduction in intercalated copper concentration  $\Delta N_{\text{Cu}}$  is detected with decreasing relative bulk density of Van der Waals slits  $D_{\text{vdW}} = 1/s$ , and with increasing package ply  $s$ , and their thickness  $\bar{\xi}_1$  in the samples at composition changing.