

МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МОНОКРИСТАЛЛОВ $\text{Bi}_2\text{Te}_3(\text{Cu})$ ВБЛИЗИ p - n -ПЕРЕХОДА

© М.А. Коржув

Институт металлургии им. А.А. Байкова Российской академии наук,
117911 Москва, Россия
(Поступила в Редакцию 28 апреля 1995 г.
В окончательной редакции 15 августа 1995 г.)

Измерен предел прочности на изгиб σ_B слоистых монокристаллов Bi_2Te_3 , интеркалированных медью ($N_{\text{Cu}} = 0 - 1.2 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$). Показано, что с ростом содержания меди в образцах происходит электронный p - n -переход, который сопровождается резким увеличением σ_B (до 5 раз). Эффект связывается в работе с ослаблением «металлической» компоненты химической связи в образцах вблизи p - n -перехода, что уменьшает пластичность и увеличивает прочность материала. Обсуждается роль «металлической» компоненты в определении химической связи между пятислойными пакетами ($-\text{Te}^1-\text{Bi}-\text{Te}^2-\text{Bi}-\text{Te}^1-$) в Bi_2Te_3 , традиционно связываемой исключительно с действием дисперсионных сил Ван-дер-Ваальса.

Известно, что механические свойства металлов и ряда диэлектриков, используемых в качестве конструкционных материалов, изучены достаточно подробно [1]. В то же время механические свойства полупроводников, для практических применений которых обычно требуется лишь определенный минимум прочности, изучены в меньшей степени [2]. Между тем именно в полупроводниках, для которых характерен переходный ковалентно-ионно-металлический характер химической связи, механические свойства могут отличаться особым разнообразием и повышенной чувствительностью к зонной структуре, содержанию легирующих добавок, концентрации носителей тока в образцах (электронов и подвижных ионов) [2-5].

Кристаллы узкозонного полупроводникового соединения теллурида висмута Bi_2Te_3 ($E_g = 0.13 \text{ eV}$ при 300 K) обладают ромбоэдрической симметрией (пространственная группа $R3m$) и состоят из чередующихся вдоль тригональной оси слоев — квинтетов атомов ($-\text{Te}^1-\text{Bi}-\text{Te}^2-\text{Bi}-\text{Te}^1-$). Химическая связь в пределах квинтетов сильная ковалентно-ионная, между квинтетами ($\text{Te}^{-1}-\text{Te}^{-1}$) — слабая (Ван-дер-Ваальса); с этим обычно связывают возможность легкого скола кристаллов по плоскостям спайности (0001) [6]. Слабость межслоевых связей определяет также ряд других уникальных свойств Bi_2Te_3 : низкую решеточную теплопроводность κ_l и соответственно высокие значения термоэлектрической добротности $Z \sim 3 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ [6], аномальную Ω -образную форму прогиба, нехарактерную для твердых тел

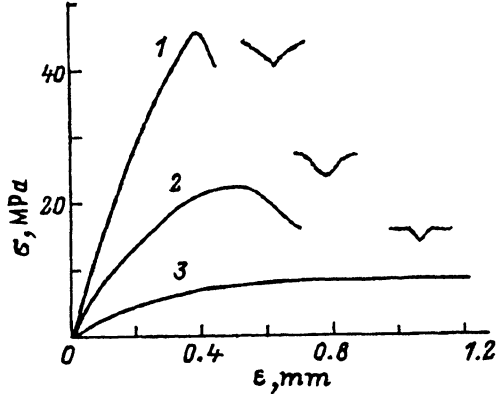


Рис. 1. Кривые напряжение-деформация (σ - ϵ) монокристаллов $\text{Bi}_2\text{Te}_3(\text{Cu})$ с различной концентрацией электроактивной меди.

$N_{\text{Cu}}(10^{-19} \text{ cm}^{-3})$: 1 — 0.6, 2 — 1.2, 3 — 0. Тип проводимости: 1 — p/n , 2 — n , 3 — p . Значками показана форма прогиба образцов.

(см. значок у кривой 3 на рис. 1) [7,8]; в ван-дер-ваальсовы щели материала могут быть интеркалированы примеси, отличающиеся высокой диффузионной подвижностью (Cu, Ag, Au, Li и др.) [6,9].

В [9] для монокристаллов $\text{Bi}_2\text{Te}_3(\text{Cu})$, предельно насыщенных медью методом электрохимического легирования ($N_{\text{Cu}} = 1.2 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$), наблюдали изменение типа проводимости от p к n , а также рост прочности образцов на изгиб σ_B примерно в 2.5 раза при сохранении формы прогиба, близкой к Ω -образной. Механические свойства монокристаллов $\text{Bi}_2\text{Te}_3(\text{Cu})$ в промежуточном интервале концентраций $N_{\text{Cu}} = 0 - 1.2 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$, охватывающем область $p \rightarrow n$ -перехода в образцах, ранее не исследовали.

Целью настоящей работы было исследовать свойства монокристаллов $\text{Bi}_2\text{Te}_3(\text{Cu})$ с различной концентрацией меди ($N_{\text{Cu}} = 0 - 1.2 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$), особое внимание уделялось области электронного $p \rightarrow n$ -перехода.

1. Эксперимент

Монокристаллы теллурида висмута Bi_2Te_3 (плотность дислокаций $\sim 10^3 - 10^4 \text{ cm}^{-2}$) получали из расплава методом Чохральского [6]. Образцы размером $h \times b \times l = 3 \times 6 \times 25 \text{ mm}$ (здесь h — высота, b — ширина, l — длина) вырезали из монокристаллов методом электроискровой резки параллельно плоскостям спайности (0001). Интеркаляция меди в образцы проводили методом автоэлектрохимического легирования ($T = 300 \text{ K}$) [10], механические испытания — на машине фирмы «Instron» по трехточечной схеме с базой $L = 12 \text{ mm}$ (диаметр цилиндрических опор 3 mm) при скорости деформации 0.05 cm/min в направлении [0001]. По кривым напряжение-деформация σ - ϵ (здесь ϵ — величина центрального прогиба) (рис. 1) рассчитывали пределы прочности образцов на изгиб $\sigma_B = 3P_{\text{max}}L / -2bh^2$, где P_{max} — максимальная сила сопротивления образца деформации [11]. Использованная формула соответствует упругой области, V -образному прогибу, малым ϵ и предположению равенства сопротивлений растяжению и сжатию [11]; соответственно величины $\sigma_B \sim P_{\text{max}}$, полученные для Bi_2Te_3 , рассматривались в работе как «эффективная» прочность образцов, соответствующая использованным режимам деформации.

Статистический разброс величин σ_B , полученных для образцов одного и того же состава, не превышал 20%. Термоэдс α образцов определяли как среднее по измерениям в 20 точках методом микрозонда с точностью $\sim 5\%$, концентрацию носителей тока получали из коэффициента Холла $R^{300\text{ K}} = A/ep(n)$, измеренного на переменном токе 50 мА в магнитном поле 3.3 кОе в магнитном поле 3.3 кОе ($H//[0001]$) с точностью $\sim 5\%$, при величине холловского фактора $A = 0.3$ [6]. По холловским данным оценивали количество электроактивной меди Cu^{1+} , вошедшей в образцы (N_{Cu}).

2. Экспериментальные результаты и их обсуждение

На рис. 1 приведены кривые напряжение–деформация (σ – ϵ) образцов $\text{Bi}_2\text{Te}_3(\text{Cu})$ с различной N_{Cu} . Значками на рис. 1 показана форма прогиба образцов при деформации. Из рис. 1 видно, что введение меди в Bi_2Te_3 существенно изменяло характер зависимостей σ – ϵ , прочность образцов возрастала, а деформация начала разрушения уменьшалась (кривые 1–3). Упрочнение сопровождалось также изменением формы прогиба от Ω - к V-образному, соответственно характер разрушения образцов менялся от межслоевого сдвига в промежутке между опорами к излому на внешнем слое за счет нормальных напряжений, что указывает на усиление межслоевых связей при легировании [7–9].

На рис. 2 показана зависимость предела прочности образцов σ_B от содержания электроактивной меди N_{Cu} в $\text{Bi}_2\text{Te}_3(\text{Cu})$ (кривая 1). Вертикальной пунктирной линией на рис. 2 отмечена область p – n -перехода, где термоэдс α меняет знак (кривая 2), а холловская концентрация электронных носителей тока (p, n) достигает минимума (кривая 3). Некоторое «размытие» кривых 2, 3 на рис. 2 связано с «узкозонностью» материала ($E_g/k_0T \sim 5$ при комнатной температуре) [6,12]. Из рис. 2

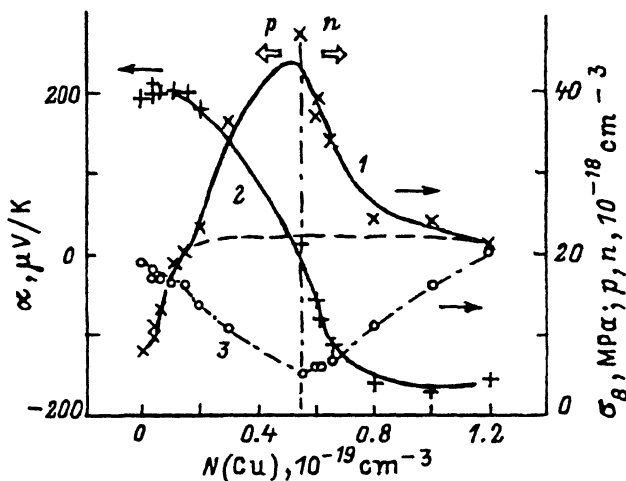


Рис. 2. Предел прочности на изгиб σ_B (1), термоэдс α (2) и холловская концентрация носителей тока p, n (3) в зависимости от концентрации электроактивной меди N_{Cu} в монокристаллах $\text{Bi}_2\text{Te}_3(\text{Cu})$.

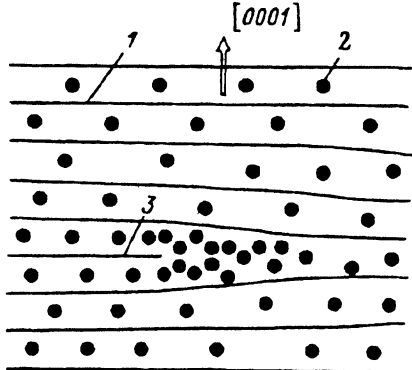


Рис. 3. Схема монокристалла Bi_2Te_3 , интеркалированного медью при комнатной температуре.

1 — слой $(-\text{Te}^1-\text{Bi}-\text{Te}^2-\text{Bi}-\text{Te}^1-)$, 2 — медь, 3 — краевая дислокация.

видно, что электронный $p \rightarrow n$ -переход сопровождается резким увеличением предела прочности образцов на изгиб σ_B (до 5 раз).

Пик σ_B вблизи $p-n$ -перехода в $\text{Bi}_2\text{Te}_3(\text{Cu})$ (рис. 2) может быть связан с изменением концентрации меди и/или электронных (p, n) носителей тока в образцах. В [4,5] была обнаружена родственная сверхпластичности предплавления сверхпластичность суперионной фазы поликристаллического полупроводникового соединения селенида меди Cu_{2-x}Se , связанная с присутствием в образцах большой концентрации подвижной меди ($N_{\text{Cu}} \sim 10^{22} \text{ cm}^{-3}$, коэффициент диффузии $D_{\text{Cu}} \sim 10^{-2} \text{ cm}^2/\text{s}$ при 600 K).

Коэффициент диффузии подвижной меди в монокристаллах $\text{Bi}_2\text{Te}_3(\text{Cu})$ в направлении, параллельном плоскостям спайности, также достаточно высок ($D_{\text{Cu}} \sim 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{s}$ при 300 K) [12], однако интеркалированная медь в $\text{Bi}_2\text{Te}_3(\text{Cu})$ ($N_{\text{Cu}} \sim 10^{19} \text{ cm}^{-3}$) ведет не к пластификации, а к упрочнению материала (рис. 1). Различное влияние меди на механические свойства Cu_{2-x}Se и $\text{Bi}_2\text{Te}_3(\text{Cu})$ может быть связано как с различной концентрацией, так и с различным состоянием последней в $\text{Bi}_2\text{Te}_3(\text{Cu})$.

На рис. 3 показана схема монокристалла Bi_2Te_3 , интеркалированного медью методом электрохимического легирования при комнатной температуре. Согласно [13], интеркалированная медь в Bi_2Te_3 располагается преимущественно в промежутках между слоями (кривая 1 на рис. 3) (Cu^{1+}), а также может образовывать примесные атмосферы вблизи дислокаций (кривая 3 на рис. 3) (Cu^0). Междолевая медь отличается высокой диффузионной подвижностью в материале [14], примесные атмосферы вблизи дислокаций существенно менее подвижны, что затрудняет движение дислокаций и соответственно ведет к общему упрочнению материала [15]. Образование примесных атмосфер вблизи дислокаций происходит параллельно с процессом вхождения меди в ван-дер-ваальсовы щели ($N_{\text{Cu}}/N_{\text{Cu}^0} \geq 1$ для Bi_2Te_3 , $N_{\text{Cu}}/N_{\text{Cu}^0} \ll 1$ для Cu_{2-x}Se) [13], что определяет резкое упрочнение Bi_2Te_3 на начальных стадиях легирования (кривая 1 на рис. 2). По мере формирования примесных атмосфер эффект упрочнения должен выходить на насыщение (штрихи на рис. 2) и в дальнейшем слабо за-

висеть от концентрации меди [1,14,15], что выполняется для образцов с $N_{Cu} \sim 0.8-1.2 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ (кривая 1). Соответственно немонотонную зависимость σ_B при $N_{Cu} \sim 0.2-0.8 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ (кривая 1 на рис. 2) можно связать с уменьшением концентрации электронных носителей тока (кривая 3) и с ослаблением «металлической» компоненты химической связи вблизи $p-n$ -перехода.

Известное пластифицирующее действие «металлической» компоненты химической связи связано с ее изотропией и дальнедействующим характером, приводящим к понижению стартовых напряжений движения дислокаций [1,16]. Поэтому «выключение» последней должно приводить к уменьшению пластичности и увеличению прочности материала, несмотря на некоторое возможное уменьшение энергии межслоевых связей на молекулярном уровне. Из рис. 2 видно, что уменьшение в $\sim 3-4$ раза концентрации электронных носителей тока вблизи $p-n$ -перехода в Bi_2Te_3 приводит к избыточному росту σ_B примерно в 2 раза (штриховая кривая на рис. 2). Поскольку ковалентные связи в пределах пятислойных пакетов в Bi_2Te_3 насыщены [16], в отсутствие металлической компоненты связи между пятислойными пакетами (Te^1-Te^1) вблизи $p-n$ -перехода осуществляются в основном короткодействующими дипольными силами (Ван-дер-Ваальса), убывающими с расстоянием по закону $\sim r^{-5}$ [16], что определяет резкое уменьшение величины деформации разрушения образцов (рис. 1). Наоборот, «включение» металлической компоненты химической связи вдали от $p-n$ -перехода приводит к существенному повышению пластичности материала, в особенности в случае нелегированных образцов (кривая 3 на рис. 1).

В то же время присутствие в образцах $Bi_2Te_3(Cu)$ подвижной меди не приводит к пластификации материала, подобной случаю сверхпроводника $Cu_{2-x}Se$ [4,5]. Эффект можно связать с существенно меньшей равновесной концентрацией подвижной меди в образцах $Bi_2Te_3(Cu)$, а также с присутствием в интеркалированных монокристаллах $Bi_2Te_3(Cu)$ скоплений атомарной меди, блокирующих движение дислокаций и приводящих к упрочнению кристалла по механизму примесных атмосфер [1,15].

Автор выражает благодарность В.Ф.Тереньеву, Е.А.Кулаковой и А.Г.Колмакову за помощь в работе, а также Т.Е.Свечниковой за выращенные образцы.

Список литературы

- [1] Полухин П.И., Гун Г.Я., Галкин А.Н. Сопротивление пластической деформации металлов и сплавов. Справочник. М. (1983). 351 с.
- [2] Полякова А.Л. Деформация полупроводников и полупроводниковых приборов. М. (1979). 167 с.
- [3] Физико-химические свойства полупроводниковых веществ. Справочник / Под ред. А.В.Новоселовой. М. (1979). 340 с.
- [4] Сирота Н.Н., Коржув М.А., Лобзов М.А., Абриков Н.Х., Банкина В.Ф. ДАН СССР 281, 1, 75 (1985).
- [5] Korzhuev M.A., Bankina V.F., Korolkova I.G., Sheina G.B., Obratsova E.A. Phys. Stat. Sol. (a) 124, 1, 131 (1991).

- [6] Гольдман Б.М., Кудинов В.А., Смирнов И.А. Полупроводниковые термоэлектрические материалы на основе Bi_2Te_3 . М. (1972). 320 с.
- [7] Геминев В.Н., Копьев И.М., Свечникова Т.Е., Старк Н.К., Чижевская С.Н. ФХОМ, 3, 132 (1985).
- [8] Чижевская С.Н., Геминев В.Н., Коржуев М.А., Свечникова Т.Е. ФТТ 36, 11, 3366 (1994).
- [9] Коржуев М.А., Чижевская С.Н., Свечникова Т.Е., Карпинский О.Г., Аракчеева А.В., Лубман Г.У., Милых А.Н. Неорганические материалы 28, 7, 1383 (1992).
- [10] Коржуев М.А., Свечникова Т.Е., Чижевская С.Н. ФХОМ, 1, 132 (1992).
- [11] Тимошенко С.П., Гере Дж. Механика материалов. М. (1976). 670 с.
- [12] Коржуев М.А., Свечникова Т.Е., Гарнык В.С., Милых А.Н. Письма в ЖТФ 17, 20, 34 (1991).
- [13] Коржуев М.А., Чижевская С.Н. ФХОМ, 1, 101 (1995).
- [14] Korzhuev M.A., Svechnikova T.E. Phys. Stat. Sol. (a) 134, 2, K61 (1992).
- [15] Пуарье Ж.-П. Ползучесть кристаллов. М. (1988). 288 с.
- [16] Пирсон У. Кристаллохимия и физика металлов и сплавов. М. (1977). Ч. 1. 419 с; Ч. 2. 471 с.