

УДК 621.315.592 : 541.135

ЭЛЕКТРОДИФфуЗИЯ И СОПУТСТВУЮЩИЕ ЕЙ ЭФФЕКТЫ В СУПЕРИОННОМ Cu_{2-x}Se

М. А. Коржуев

В интервале температур 300–450 К и токов до 1 А/мм² исследован электродиффузионный эффект (ЭДЭ) в сплавах селенида меди Cu_{2-x}Se ($x=0\div 0.3$). Обнаружен эффект усиления электродиффузии в неоднородных по сечению образцах. Наблюдался ионный «скин-эффект», эффект Киркендала, эффект «памяти формы» образца, сопутствующие ЭДЭ в материале.

Нестехиометрический селенид меди Cu_{2-x}Se является суперионным проводником (СИП) со смешанной электронной и ионной (по меди) проводимостью [1, 2]. Процессы, сопровождающиеся перемещением по образцам ионов подвижной меди в Cu_{2-x}Se , характеризуются коэффициентами диффузии, рекордными для твердых тел ($D \sim 10^{-5}$ см²/с при $T < T_c$, $D \sim 10^{-3}$ см²/с при $T > T_c$ [2], где $T_c = 291\div 413$ К — температура суперионного фазового перехода [1]), что делает Cu_{2-x}Se удобным модельным материалом для исследования различных диффузионных процессов в твердых телах [3].

Свободную диффузию подвижной меди в Cu_{2-x}Se исследовали в [2–5], термодиффузионный эффект (ТДЭ) — в [6], пьезодиффузионный эффект (ПДЭ) — в [7], электродиффузионный эффект (ЭДЭ) — в [8] (сплав с $x \sim 0.015$, $T=873$ К) и [9] (сплав с $x \sim 0.02$, $T=673$ К).

Целью настоящей работы было исследование электродиффузии и сопутствующих ей эффектов в сплавах Cu_{2-x}Se вблизи T_c в интервале температур 300–450 К.

1. Эксперимент

Сплавы Cu_{2-x}Se ($x=0\div 0.3$) синтезировали из компонентов в кварцевых ампулах при температуре $T=1473$ К [1]. Металлокерамические образцы для исследований ($\varnothing 6\div 10$ мм, $l=1\div 15$ мм) прессовали при 300 К из порошков с фракцией 30–70 мкм под давлением до 1 ГПа.

Через образцы (1, рис. 1) пропускали постоянный электрический ток $I=0\div 30$ А (плотность тока i до 1 А/мм²) от стабилизированного источника П-138. Использовали прижимные медные контакты, лужёные оловом для исключения химического взаимодействия с Cu_{2-x}Se (2, рис. 1) (контактное сопротивление $\sim 10^{-4}$ Ом).

Температуру контролировали на поверхности и в глубине образцов термодарами медь—константан ($\varnothing 0.03$ мм).

Измерения проводили на воздухе, в воде ($T \sim 300$ К) и силиконовом масле ($T=300\div 450$ К). Распределение состава (x) по длине и толщине, зафиксированное в результате пропускания тока через образцы, исследовали методом микротермоэДС ($T=300$ К) с точностью $\sim 5\%$. Охлаждение образцов до 300 К производили в течение 2–3 мин.

Электросопротивление образцов ρ измеряли на переменном токе (120 Гц, 0.1 А) с помощью потенциометра К-509 с точностью $\sim 3\%$.

2. Экспериментальные результаты и их обсуждение

При подаче напряжения U на токоподводы по образцу Cu_{2-x}Se шли электронные (I_e) и ионные (I_i) токи ($I_e \gg I_i$) [9, 10], на отрезках длины Δl выделялись тепло Джоуля

$$Q_{\text{Дж}} \cong I_e^2 \frac{\Delta l}{S} t \quad (1)$$

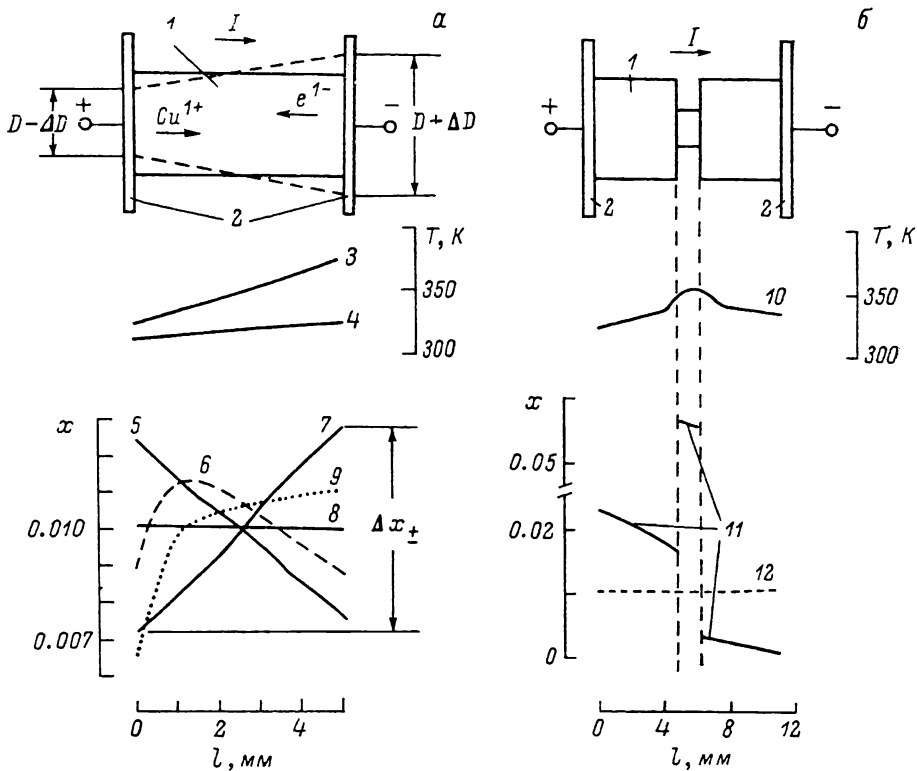


Рис. 1. Однородный (а) и составной (б) образцы $\text{Cu}_{1.99}\text{Se}$ (I).

2 — токоподводы; 3, 4, 10 и 5—9, 11, 12 — распределение температуры T и состава x по длине после прохождения через образцы тока $I=26$ А в течение времени t , мин: 8, 12 — 0; 5, 6, 11 — 40; 7 — 80 (в обратном направлении); 9 — вклад ТДЭ в кривую 6. 3, 6, 9 — опыты на воздухе, 4, 5, 7, 10, 11 — опыты в воде.

и тепло Пельтье

$$Q_{\text{П}} \cong \pm \left(\frac{d\alpha}{dl} \right)_{T=\text{const}} T I_e \Delta l t, \quad (2)$$

здесь α — коэффициент термоэдс, S — поперечное сечение образца, t — время [11], соответственно по образцу возникали градиенты температуры T и упругой деформации ϵ .

Результирующие диффузионные потоки подвижной меди по образцу могут быть записаны в виде

$$j = -D_1 \frac{dx}{dl} - D_2 \frac{dT}{dl} - D_3 \frac{d\epsilon}{dl} + CuZ^*E, \quad (3)$$

где D_1, D_2, D_3 — коэффициенты свободной диффузии, термодиффузии, пьезодиффузии, $C = (1-x) \frac{N_0}{V_m} \nu$ — концентрация переносимых ионов меди (N_0 — число Авогадро, V_m — молярный объем), ν и Z^* — их подвижность и эффективный заряд, $E = U/l$ — электрическое поле, $U = IR$, R — электросопротивление образца, $\nu = 0 \div 1$ — коэффициент.

Из [7] следует, что ПДЭ при измерении ЭДЭ в Cu_{2-x}Se в первом приближении можно пренебречь. Однако ТДЭ в выбранном интервале температур $300 \div 450 \text{ K}$ в Cu_{2-x}Se достигает огромной величины [6].

При измерениях на воздухе эффекты (1) и (2) приводили к перепаду температуры вдоль образца $\text{Cu}_{1.99}\text{Se}$ ($I=26 \text{ A}$, $\varnothing 7 \text{ мм}$, $l=5 \text{ мм}$) $\Delta T_{\text{прод}} \sim 50 \text{ K}$ (кривая 3, рис. 1) и соответственно к диффузии подвижной меди из горячей части образца в холодную за счет ТДЭ [6].

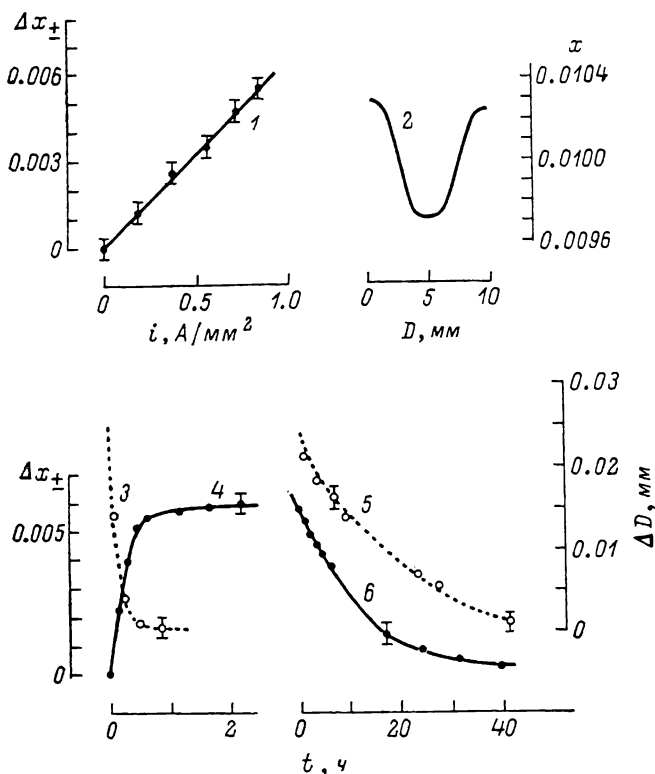


Рис. 2. Зависимость ЭДЭ Δx_{\pm} (300 K) от величины электрического тока i (1), времени t после включения (4) и выключения тока $i=0.7 \text{ A/mm}^2$ (6), перераспределение состава по диаметру образца в результате ТДЭ ($i=0.8 \text{ A/mm}^2$, $T=400 \text{ K}$, $l=12 \text{ мм}$) (2) и кинетика эффекта «памяти формы» ($\varnothing 6 \text{ мм}$, $l=13 \text{ мм}$) в образцах Cu_{2-x}Se .

x : 1, 2, 4, 6 — 0.01; 3, 5 — 0.05. T , K: 1, 4, 5, 6 — 300; 2 — 400; 3 — 430.

При измерениях в жидкости (пассивная компенсация $\Delta T_{\text{прод}}$) условия опыта приближались к изотермическим ($\Delta T_{\text{прод}} < 5 \div 10 \text{ K}$ для всех образцов при $i \sim 1 \text{ A/mm}^2$) (кривая 4, рис. 1), при этом ЭДЭ в образце наблюдался в «чистом» виде (кривая 5, рис. 1). По разности кривых 5, 6 рис. 1 определяли вклад ТДЭ в результирующее распределение состава по длине образца (кривая 9). Из рис. 1 (кривые 5, 6, 9), видно, что при измерениях на воздухе ТДЭ существенно искажает результаты измерения ЭДЭ, уменьшая его величину.

С другой стороны, измерения в жидкости ухудшали условия изотермичности по сечению из-за увеличения перепада температур $\Delta T_{\text{попер}}$, связанного с разогревом центра образца теплом Джоуля (1).

Характерные значения перепада температуры между центром и поверхностью образцов $\text{Cu}_{1.99}\text{Se}$ при измерениях в силиконовом масле ($I=29 \text{ A}$) составляли: $\Delta T_{\text{попер}} \sim 4 \text{ K}$ ($\varnothing 7 \text{ мм}$, $l=5 \text{ мм}$), $\Delta T_{\text{попер}} \sim 13 \text{ K}$ ($\varnothing 10 \text{ мм}$, $l=13 \text{ мм}$) ($T=400 \text{ K}$), что приводило к своеобразному ионному «скин-эффекту» (ИСЭ) — вытеснению подвижной меди к поверхности образца при прохождении по нему электрического тока.

Максимальный ИСЭ наблюдался в массивных образцах и при $T \sim T_c$ (рис. 2, кривая 2), при уменьшении размеров образцов и вдали от T_c ИСЭ существенно уменьшался. В работе были подобраны оптимальные размеры образцов ($\varnothing 7$ мм, $l=5$ мм), величины токов $i=0.7$ А/мм² и времени выдержки $t=40$ мин, при которых общая погрешность измерения ЭДЭ с учетом различных паразитных добавок не превышала 10–15 %.

Результаты исследования ЭДЭ в сплавах Cu_{2-x}Se ($x=0 \div 0.3$) ($\varnothing 7$ мм, $l=5$ мм) приведены на рис. 1–3.

Из рис. 1 видно, что ЭДЭ в Cu_{2-x}Se приводит к переносу подвижной меди в образце от анода к катоду в соответствии со знаком заряда ионов Cu^+ (эффект увлечения ионов Cu^+ дырками, ведущий к тому же знаку ЭДЭ [12], в Cu_{2-x}Se , по-видимому, не превышает нескольких процентов от полного эффекта) [9].

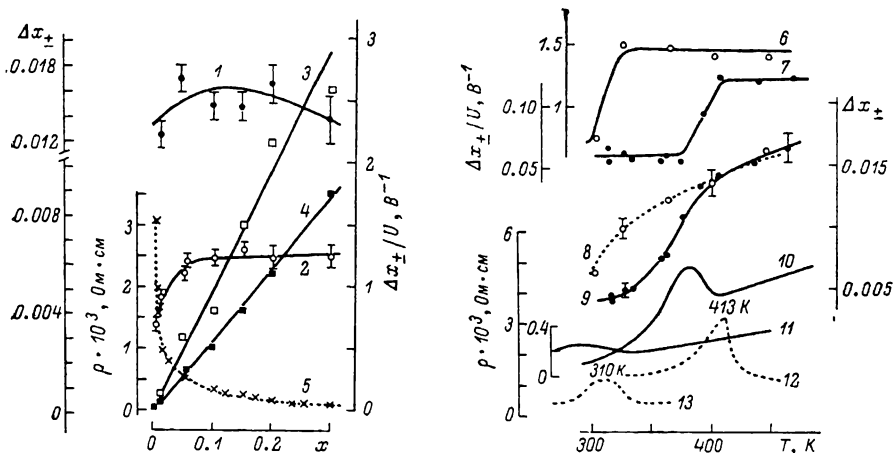


Рис. 3. Концентрационные (1–5) и температурные (6–13) зависимости ЭДЭ в Cu_{2-x}Se ($1, 2, 8, 9 - \Delta x_{\pm}$; $3, 4, 6, 7 - \frac{\Delta x_{\pm}}{U}$), удельного электросопротивления ρ (5, 10, 11) и кривые нагрева ДТА (5 К/мин) (12, 13) [16].

$T, \text{K}: 2, 4, 5 - 320; 1, 3 - 450. x: 7, 9, 10, 12 - 0.01; 6, 8, 11, 13 - 0.15.$

Зависимости разности составов на торцах образцов Δx_{\pm} от величины тока i (кривая 1, рис. 2) и распределение состава (x) по длине (кривые 5, 7, рис. 1) были близки к линейным.

Установление равновесного значения Δx_{\pm} проходило за время $\tau_{\text{хар}} \sim 40-60$ мин ($T=320$ К) (кривая 4, рис. 2), ~ 20 мин ($T=450$ К). После выключения тока образец полностью гомогенизировался за время $\tau'_{\text{хар}} \sim 30$ ч (300 К) (кривая 6, рис. 2).

Изменение направления тока вызывало изменение знака ЭДЭ Δx_{\pm} (кривая 7, рис. 1), что использовалось в работе для гомогенизации образцов Cu_{2-x}Se перед проведением каждого нового измерения.

Перераспределение подвижной меди при ЭДЭ приводило к образованию $p-p'$ -перехода, распределенного по длине неоднородного образца [13], при этом часть образца, обогащаемая медью, расширялась, а часть образца, обедняемая медью, сжималась (эффект Киркендала (ЭК)) так же, как в случае свободной диффузии [3] (штриховые линии, рис. 1, а).

Изменение диаметра \mathcal{D} ($T=300$ К) на торцах образца $\text{Cu}_{1.95}\text{Se}$ ($\mathcal{D}_0 = 6.110$ мм, $l=13.120$ мм) после пропускания тока $i=1$ А/мм² в течение 1 ч при температуре $T=350$ К составляло $\Delta \mathcal{D} = \pm 0.025$ мм ($\Delta \mathcal{D}/\mathcal{D} \sim 0.4\%$) при $\Delta x_{\pm} = 0.06$.

В процессе гомогенизации образца наблюдалось полное восстановление его формы ($\tau_{\text{хар}}(300 \text{ К}) \sim 25-30$ ч, $\tau_{\text{хар}}(430 \text{ К}) \sim 15-20$ мин, кривые 3, 5, рис. 2) (эффект «памяти формы» [15], имеющий диффузионную природу).

Полагая $D_2 \frac{dT}{dl} = D_3 \frac{d\epsilon}{dl} \approx 0$ и используя соотношение Эйнштейна [14]

$$D_{\text{Cu}^+} = u \frac{k_n T}{e} f, \quad (4)$$

где e — заряд электрона, f — фактор корреляции, D_{Cu^+} — коэффициент самодиффузии подвижных ионов меди, и связь

$$D_1 = D_{\text{вак}} \approx \frac{1-x}{x} D_{\text{Cu}^+}, \quad (5)$$

следующее из равенства абсолютных значений потоков вакансий и ионов Cu^+ в Cu_{2-x}Se ($|j_{\text{вак}}| = |j_{\text{Cu}^+}|$), для стационарного состояния ($j = 0$) из соотношения (3) для ЭДЭ получаем

$$\Delta x_{\pm} = \nu x \frac{eZ^*}{k_n T l} i l = \nu x \frac{eZ^*}{k_n T l} U, \quad (6)$$

где параметр ν характеризует относительное число ионов, участвующих в электродиффузии, из $(1-x)$ подвижных, $U = 0.005 \div 0.15$ В.

Выражение (6) объясняет линейную зависимость значений Δx_{\pm} от тока i (кривая 1, рис. 2) и длины образца l (кривые 5, 7, рис. 1). Из выражения (6) следует также, что ЭДЭ может усиливаться в неоднородном по поперечному сечению образце за счет увеличения плотности тока в его узкой части (коэффициент усиления $K = S_{\text{шир}}/S_{\text{узк}}$, где $S_{\text{шир}}$ и $S_{\text{узк}}$ — соответствующие площади поперечных сечений образца). Эффект усиления ЭДЭ был исследован на неоднородном по длине, составном образце $\text{Cu}_{1.99}\text{Se}$ ($\varnothing 7$ мм, $l = 5$ мм; $\varnothing 3.6$ мм, $l = 1$ мм; $\varnothing 7$ мм, $l = 5$ мм), образованном путем сжатия под небольшим давлением (~ 0.005 ГПа) образцов с различным поперечным сечением ($K \approx 4$) (рис. 1, б).

После пропускания тока $I = 26$ А по неоднородному образцу (рис. 1, б) было получено распределение состава по длине (кривая II, рис. 1), указывающее на рост ЭДЭ в ~ 3.7 раза (боковые ветви кривой II) по сравнению с однородным образцом того же состава (кривая 5, рис. 1). Увеличение x в средней части образца (кривая II, рис. 1) связано с ТДЭ — симметричной диффузией подвижной меди из узкой части составного образца, разогретой теплом Джоуля (1), в его более холодные боковые части (см. кривую 10, рис. 1).

Выражение (6) позволяет проанализировать концентрационные и температурные зависимости ЭДЭ Δx_{\pm} и $\frac{\Delta x_{\pm}}{U}$ в Cu_{2-x}Se (кривые 1—4, 6—9, рис. 3). Кривые $\frac{\Delta x_{\pm}}{U}(x, T)$ (3, 4 и 6, 7, рис. 3) получены из кривых $\Delta x_{\pm}(x, T)$ (1, 2 и 8, 9, рис. 3) с учетом концентрационных и температурных зависимостей электросопротивления ρ Cu_{2-x}Se (кривые 5, 10, 11) [16, 17].

Используя для Cu_{2-x}Se значение $Z^* \approx 1$, полученное при $T = 670$ К в [18], $F \sim 0.5$ [10] из выражения (6) и кривых 3, 4, рис. 3, можно оценить параметр ν : 0.39 ($x = 0.001$), 0.11 ($x = 0.01$), 0.07 ± 0.01 ($x = 0.05 \div 0.3$) при $T = 320$ К, 0.28 ($x = 0.01$), 0.21 ($x = 0.05$), 0.18 ± 0.2 ($x = 0.1 \div 0.3$).

Отсюда следует, что в интервале температур $300 \div 450$ К в электродиффузии в Cu_{2-x}Se эффективно участвует лишь часть из $(1-x)$ подвижных ионов меди.

Поскольку $\nu \approx \text{const}$ ($x > 0.5$) при постоянной T , $\Delta x_{\pm}/U \sim x$ (кривые 3, 4, рис. 3), соответственно возрастание $\Delta x_{\pm}/U$ в районах T_c (кривые 6, 7, 12, 13, рис. 3) можно связать с ростом ν .

Из кривых 6, 7, рис. 3 следует также, что при $T > T_c$, где $\Delta x/U \pm \approx \text{const}$, величина ν дополнительно возрастает ($d\nu/dT \sim 2 \cdot 10^{-4}$ К $^{-1}$), что наряду с ростом ρ может объяснить существенное увеличение ЭДЭ в сплавах Cu_{2-x}Se с ростом температуры ($\Delta x_{\pm} \sim 0.015$, $x = 0.015$, $i = 2$ А/см 2 , $T = 870$ К [8], $\Delta x_{\pm} \sim 0.01$, $x \sim 0.02$, $i = 7$ А/см 2 , $T = 670$ К [9], что дает $\nu \sim 1$).

Таким образом, в настоящей работе в интервале температур $300 \div 450$ К исследован электродиффузионный эффект (ЭДЭ) в сплавах Cu_{2-x}Se ($x = 0 \div 0.3$) и выявлена аномалия ЭДЭ в районе суперионного фазового перехода ($T_c = 291 - 413$ К) (кривые 6, 7, рис. 3).

Показано, что ЭДЭ может эффективно использоваться для изменения состава по длине образцов Cu_{2-x}Se , их гомогенизации, «перекачки» подвижной меди из одного образца в другой, находящийся с ним в механическом контакте. Эффекты Киркендала, «памяти формы» и ионного «скин-эффекта», сопутствующие ЭДЭ, следует учитывать при практическом использовании Cu_{2-x}Se (например, в термоэлементах [10]).

Представляет интерес также обнаруженное в работе различие в кинетике процессов установления ЭДЭ и последующей гомогенизации образца и отмеченный рост параметра ν в Cu_{2-x}Se с температурой.

Л и т е р а т у р а

- [1] Абрикосов Н. Х., Банкина В. Ф., Коржуев М. А., Деменский Г. К., Теплов О. А. ФТТ, 1983, т. 25, № 10, с. 2911—2916.
- [2] Чатов В. А., Йорга Т. П., Инглизян П. Н. ФТП, 1980, т. 14, № 4, с. 807—809.
- [3] Коржуев М. А., Лаптев А. В., Абрикосов Н. Х. ФТТ, 1987, т. 29, № 5, с. 1543—1546.
- [4] Якшибаев Р. А., Конев В. Н., Балапанов М. Х. ФТТ, 1984, т. 26, № 12, с. 3641—3645.
- [5] Конев В. Н., Чеботин В. Н., Фоменков С. А. Изв. АН СССР, сер. Неорган. матер., 1985, т. 21, № 2, с. 205—209.
- [6] Восканян А. А., Инглизян П. Н., Шевченко Я. М., Шмакова Т. Б. ФТП, 1980, т. 14, № 4, с. 804—806.
- [7] Коржуев М. А., Абрикосов Н. Х., Кузнецова И. В. Письма в ЖТФ, 1987, т. 13, № 1, с. 9—13.
- [8] Восканян А. А., Инглизян П. Н., Лалыкин С. П., Такмазян Е. С. Изв. АН СССР, сер. Неорган. матер., 1983, т. 19, № 1, с. 24—25.
- [9] Чеботин В. Н., Конев В. Н., Фоменков С. А., Биккин Х. М. Изв. АН СССР, сер. Неорган. матер., 1985, т. 21, № 8, с. 1290—1292.
- [10] Горбачёв В. В. Полупроводниковые соединения $\text{A}_2\text{BV}^{\text{VI}}$. М.: Металлургия, 1980. 132 с.
- [11] Анатыхчук Л. И. Термоэлементы и термоэлектрические устройства. Киев: Наукова думка, 1976. 766 с.
- [12] Фикс В. Б. Ионная проводимость в металлах и полупроводниках. М.: Наука, 1969. 296 с.
- [13] Коржуев М. А., Банкина В. Ф., Абрикосов Н. Х. ФТП, 1985, т. 19, № 5, с. 929—930.
- [14] Бокштейн Б. С. Диффузия в металлах. М.: Металлургия, 1978. 158 с.
- [15] Эффект памяти формы в сплавах. М.: Металлургия, 1979. 472 с.
- [16] Коржуев М. А., Лаптев А. В. ФТП, 1986, т. 20, № 5, с. 828—833.
- [17] Восканян А. А., Инглизян П. Н., Лалыкин С. П., Плюто И. А., Шевченко Я. М. ФТП, 1978, т. 12, № 11, с. 2096—2099.
- [18] Конев В. Н., Фоменков С. А. Изв. вузов, Физика, 1984, т. 27, № 3, с. 118—119.

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

Поступило в Редакцию
29 июля 1987 г.