

## ЭФФЕКТЫ ИЗМЕНЕНИЯ СОСТАВА ОБРАЗЦОВ СУПЕРИОННОГО $\text{Cu}_{2-x}\text{Se}$ ПОД ДЕЙСТВИЕМ ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ТОКА

*М. А. Коржуев, А. В. Лантес*

Исследованы эффекты электрогомогенизации, электросегрегации, «шнурования» тока и «формовки» контактов, отражающие склонность образцов супернионного селенида меди к «самоорганизации» — перераспределению состава  $x$  по слитку под действием электрического тока.

Нестехиометрический селенид меди  $\text{Cu}_{2-x}\text{Se}$  представляет собой вырожденное полупроводниковое соединение с широкой областью гомогенности ( $\sim 0.01$ — $0.3$  при  $500\text{ K}$ ) и смешанной электронной ( $p$ -типа, по дыркам) и ионной (по меди) проводимостью ( $\sigma_{эл}/\sigma_{ион} \sim 100$ ) [1, 2].

Дырочная проводимость в  $\text{Cu}_{2-x}\text{Se}$  возникает за счет отклонения состава соединения от стехиометрии в сторону селена, а ионная (по меди) — вследствие супернионного фазового перехода при температуре  $T > T_c = 291$ — $413\text{ K}$  [2].

Наличие ионной составляющей проводимости приводит к существенному отличию свойств супернионного  $\text{Cu}_{2-x}\text{Se}$  от нестехиометрических вырожденных полупроводниковых соединений с чисто электронной проводимостью (типа  $\text{Ge}_{1-x}\text{Te}$ ,  $\text{Sn}_{1-x}\text{Te}$ ). В частности, образцы  $\text{Cu}_{2-x}\text{Se}$  склонны к эффектам изменения состава [3]: распределение состава по слитку может быстро изменяться под действием различного рода внешних и внутренних сил. Примерами могут служить спонтанная гомогенизация неоднородных образцов  $\text{Cu}_{2-x}\text{Se}$  [4, 5], электро- [6], пьезо- и термодиффузионные эффекты [6, 7], причем последний достигает максимума при температуре  $T \sim T_c$  [7].

В настоящей работе обнаружены новые эффекты изменения состава, возникающие при прохождении по образцам  $\text{Cu}_{2-x}\text{Se}$  электрического тока: электрогомогенизация, электросегрегация, «шнурование» тока и «формовка» прижимных контактов. Показано, что причиной наблюдавшихся эффектов является термодиффузионный эффект (ТДЭ), связанный с неоднородным нагревом образца теплом Джоуля.

### Эксперимент

Сплавы  $\text{Cu}_{2-x}\text{Se}$  различного состава ( $x=0.01$ — $0.3$ ) получали из компонентов методом ампульного синтеза при  $1473\text{ K}$  [2]. Образцы для исследований в форме цилиндров ( $\varnothing 2$ — $7\text{ мм}$ , длиной  $l=1$ — $5\text{ мм}$ , в том числе со ступенчатым распределением состава по длине  $\text{Cu}_{2-x_1/2-x_2}\text{Se}$ ) или параллелепипедов ( $19 \times 9 \times 2\text{ мм}$ ) прессовали при  $300\text{ K}$  из порошков с фракцией  $50$ — $100\text{ мкм}$  под давлением  $\sim 1\text{ ГПа}$  [4]. Через образцы пропускали переменный ток  $I$  до  $15\text{ А}$  (плотность тока  $j \leq 4\text{ А/мм}^2$ ), при этом исключалось влияние нечетных по току эффекта Пельтье (ЭП) и электродиффузионного эффекта (ЭДЭ). Использовали прижимные медные контакты (давление сжатия  $\sim 0.02\text{ ГПа}$ ), луженные оловом для исключения химического взаимодействия с  $\text{Cu}_{2-x}\text{Se}$ .

Измерения проводили на воздухе, температуру определяли на поверхности образцов прижимными термопарами медь—константа ( $\varnothing 0.03\text{ мм}$ ) с точностью  $\pm 1\text{ K}$ . Распределение состава  $x$  по образцам до (после) пропускания тока

исследовали при 300 К методом микротермоэда с точностью  $\sim 0.001$ . Вольтамперные характеристики (ВАХ) образцов записывали на постоянном токе с помощью усилителя Н-37 и самописца КСПП-4. Для записи ВАХ использовали небольшие образцы (сечением  $S \sim 6 \text{ мм}^2$ , длиной  $l \sim 1-2 \text{ мм}$ ), которые погружали в воду для уменьшения разогрева образца теплом Джоуля и вклада ЭП. Время записи ВАХ не превышало нескольких минут, при этом вклад ЭДЭ также практически исключался (характерное время установления равновесного значения ЭДЭ в образцах  $\text{Cu}_{2-x}\text{Se} \sim 1 \text{ ч}$  при 300 К).

### Экспериментальные результаты и их обсуждение

Удельное электросопротивление  $\rho$  образцов  $\text{Cu}_{2-x}\text{Se}$  при  $x=0.01 \rightarrow 0.3$  изменяется в пределах от  $1.6 \cdot 10^{-3}$  до  $1 \cdot 10^{-4} \text{ Ом}\cdot\text{см}$ . Поэтому при прохождении переменного тока по неоднородным образцам  $\text{Cu}_{2-x_1/2-x_2}\text{Se}$  участки с разными  $x$  будут в различной степени разогреваться теплом Джоуля

$$Q_{\text{дж}} = \frac{1}{2} I^2 \rho \frac{l}{s} t,$$

где  $I$  — амплитуда переменного тока;  $l$ ,  $s$ ,  $t$  — длина, поперечное сечение образца и время, а именно при  $x_1 < x_2$  будем иметь  $T_1 > T_2$  ( $T$  — температура).

Условие  $T_1 > T_2$  ведет к ТДЭ — диффузии подвижной меди из нагретой части образца в холодную с последующей гомогенизацией образца [6]. Эффект электрогомогенизации исследовался на неоднородном образце 1  $\text{Cu}_{1.99/1.95}\text{Se}$  ( $\rho_1 = 1.6 \cdot 10^{-3} \text{ Ом}\cdot\text{см}$ ,  $\rho_2 = 0.56 \cdot 10^{-3} \text{ Ом}\cdot\text{см}$ ,  $s \sim 10 \text{ мм}^2$ ) (рис. 1) при плотности тока  $j = 1.5 \text{ А/мм}^2$  (кривые 4—6). Соответствующее распределение температуры по длине образца, находившегося под током, в зависимости от времени гомогенизации  $t$  приведено на рис. 1 (кривые 8—10). Электросопротивление  $R$  образца после гомогенизации уменьшилось на 25 %.

Из рис. 1 видно, что для гомогенизации образца  $\text{Cu}_{1.99/1.95}\text{Se}$  (1) на уровне  $x=1/2$  ( $x_1+x_2$ ) = 0.03 с точностью  $\Delta x = \pm 0.0025$  требовалось время  $t \sim 15 \text{ мин}$  (кривая 6), тогда как при свободной диффузии при той же средней температуре образца — 50 ч и более [4, 5]. Теоретически при увеличении времени прохождения тока  $t$  должна происходить полная гомогенизация образца. Однако увеличение  $t > 15-20 \text{ мин}$  не улучшало степени гомогенизации, более того, при пропускании электрического тока по однородным образцам наблюдали эффект электросегрегации — появление локальных неоднородностей состава с  $\Delta x = \pm 0.0025-0.005$  (рис. 1, кривые типа 7  $\rightarrow$  6).

Исследования распределения температуры по образцу (рис. 1, кривые типа 10) показали, что как неполная электрогомогенизация, так и эффект электросегрегации связаны с неоднородным (продольным и поперечным) нагревом образца теплом Джоуля (согласно [7], при  $T = \pm 2-4 \text{ К}$  имеем  $\Delta x = 0.001-0.002$ ).

Эффект электросегрегации за счет продольного неоднородного нагрева был исследован на модельном образце 2  $\text{Cu}_{1.99}\text{Se}$  (рис. 1), состоящем из широкой и узкой частей (отношение площадей поперечного сечения и электросопротивлений  $s_1/s_2 = 5$ ,  $R_1/R_2 \approx 0.5$ ), включенных последовательно в токовую цепь и неодинаково нагреваемых теплом Джоуля.

В исходном состоянии образец 2 был гомогенен (рис. 1, кривая 13), после пропускания электрического тока  $I = 10 \text{ А}$  в течение 5 мин наблюдали локальный разогрев узкой части образца теплом Джоуля (кривая 12) и термодиффузию подвижной меди в широкую часть слитка, при этом состав узкой части образца существенно изменялся ( $x = 0.01 \rightarrow 0.032$ ) (кривая 11).

Процесс электросегрегации фиксировался также с помощью электрофизических измерений — после включения тока уменьшалось напряжение на прижимных контактах  $U$  (рис. 1, кривая 14), что указывало на уменьшение электросопротивления  $R$  образца 2 в результате понижения электросопротивления его узкой части (после электросегрегации  $R_1/R_2 = 1.1$ , что дает расчетные значения  $U$  ( $t \rightarrow \infty$ ) (кривая 15)).

Эффект электросегрегации за счет поперечной неоднородности тока был исследован на трех различных сечениях образцов  $\text{Cu}_{1.995}\text{Se}$  ( $19 \times 9 \times 2$  мм) с прижимными контактами 3, охватывающими полностью 1 или частично (на 1/3) 2 торцы ( $19 \times 2$  мм) образцов (рис. 2).

В исходном состоянии образцы были гомогенны ( $\Delta x \leq 0.001$ ) (рис. 2, кривые 4). После пропускания электрического тока  $I=15$  А через образец 1 (рис. 2) в течение 10 мин (при этом средняя температура образца под током увеличивалась до  $\bar{T}=360$  К) наблюдали появление трех областей с пониженным содержанием меди (отмечены стрелками) и четырех областей, богатых медью (с малыми  $x$ ), которые пронизывали весь кристалл ( $\Delta x \leq \pm 0.005$ ) (кривые 5, сечения  $aa'$ ,  $bb'$ ,  $cc'$ ).

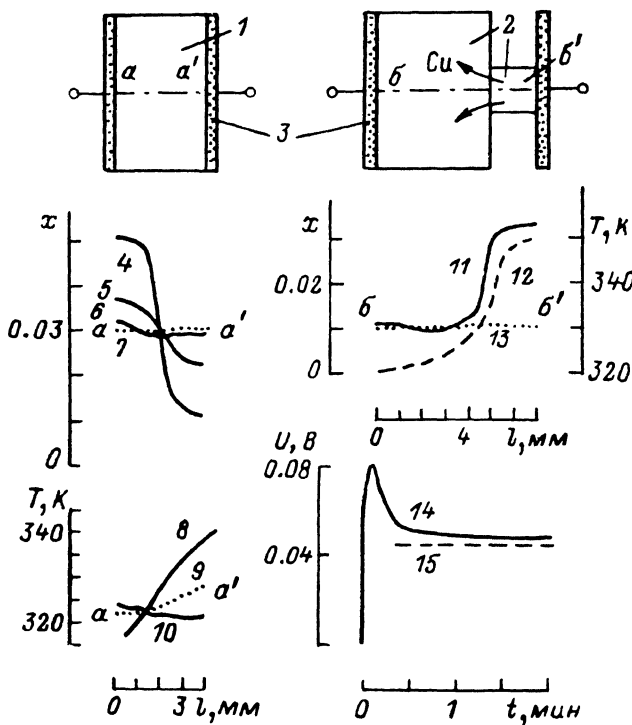


Рис. 1. Неоднородный образец  $\text{Cu}_{1.99/1.95}\text{Se}$  1 и составной образец  $\text{Cu}_{1.99}\text{Se}$  2 с прижимными контактами 3, распределение состава  $x$  (4—7, 11, 13) и температуры  $T$  (8—10, 12) по длине  $l$  образцов, напряжение  $U$  на контактах образца 2 (14 — эксперимент, 15 — расчет) в зависимости от времени прохождения тока.

$t$ , мин: 4, 13 — 0; 8 — 1; 5, 9, 11, 12 — 5; 6, 10 — 15;  $I$ , А: 1 — 15, 2 — 10, 7 — гомогенизация 15 мин при 500 К.

Наиболее заметно эффект электросегрегации проявлялся на модельном образце 2 (рис. 2), неоднородное распределение электрического тока по которому определялось специальным расположением контактов.

На рис. 2 показано распределение состава  $x$  (кривые 5, сечения  $gg'$ ,  $dd'$ ,  $ee'$ ), зафиксированное после прохождения через образец тока  $I=10$  А в течение 10 мин, а также распределение температуры по образцу под током (кривая 6). Видно, что из-за неоднородного нагрева теплом Джоуля (кривая 6) состав образца 2 существенно изменился: от  $x=0.015$  до 0.03 в области преимущественного прохождения тока и до 0.008—0.014 в области ослабленного тока.

Заметим, что при амплитуде колебаний состава образцов 1, 2 (рис. 2)  $\Delta x = 0.01-0.02$  (кривые 5) и отношении соответствующих значений локальных электросопротивлений  $\rho_2/\rho_1 \sim 1.5-3$  плотность электрического тока ( $j_1/j_2 \sim \rho_2/\rho_1$ ) в различных частях образцов отличается в 2—3 раза (эффект «шнурования» тока). В процессе «шнурования» электрического тока наблюдали уменьшение электросопротивления  $R$  на 5 % в случае образца 1 (рис. 2), на 40 % в случае образца 2.

При исследовании вольт-амперных характеристик (ВАХ) образцов  $\text{Cu}_{2-x}\text{Se}$  с прижимными контактами наблюдали отклонение от закона Ома в области больших токов ( $j \geq 1 \text{ А/мм}^2$ ) (рис. 3, кривые 3, 4). В области выполнения закона Ома (рис. 3, кривая 3) при подаче на образец прямоугольных импульсов тока с амплитудой  $I \leq 5-10 \text{ А}$  (рис. 3, кривая 5) напряжение  $U$ , измеренное на прижимных контактах, имело ту же форму (кривая 8). В области больших токов  $I > 10 \text{ А}$  зависимости  $U(t)$  отличались от зависимостей  $I(t)$  наличием спадов в области малых  $t$  (рис. 3, кривые 6, 7, 9, 10), определяющих отклонение ВАХ образцов от закона Ома (рис. 3, кривая 4).

Полученные зависимости объясняются следующим образом. Кривые  $U(t)$  9, 10 на рис. 3 подобны соответствующей зависимости  $U(t)$ , полученной для

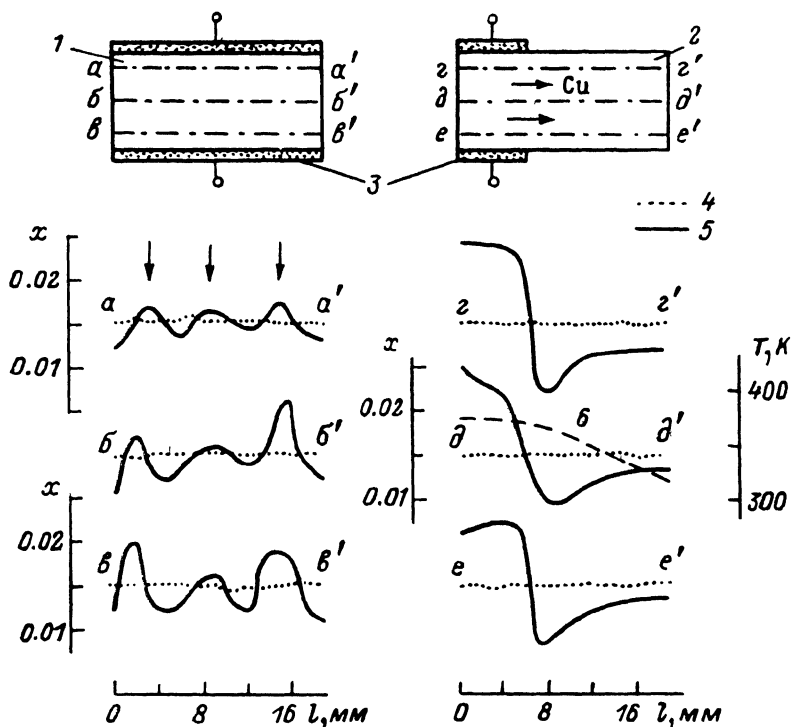


Рис. 2. Образцы  $\text{Cu}_{1.985}\text{Se}$  (1, 2) с прижимными контактами 3, распределение состава  $x$  (4, 5) и температуры  $T$  (6) по длине  $l$  образцов в исходном состоянии (4), после прохождения электрического тока  $I=15 \text{ А}$  (1) и  $10 \text{ А}$  (2, 6) в течение времени  $t=10 \text{ мин}$ .

неоднородного образца 2 (рис. 1, кривая 4), которая связана с перераспределением подвижной меди по образцу при его неоднородном нагреве.

Соответственно кривые 9, 10 на рис. 3 также можно связать с перераспределением подвижной меди из-за неоднородного нагрева образца теплом Джоуля вблизи области контакта (эффект «формовки» контактов). Действительно, площадь фактического электрического контакта между прижимной пластиной и образцами 1 и 2 (рис. 3) составляет лишь небольшую долю от общей поверхности соприкосновения [8, 9]. Таким образом, при прохождении электрического тока через область контакта появляется возможность реализации эффекта продольной электросегрегации, аналогичного наблюдавшемуся в образце 2 (рис. 1). При этом подвижная медь диффундирует из приконтактной области в глубь образца, сопротивление приконтактной области уменьшается, что приводит к уменьшению (на 20—40 %) общего электросопротивления образца (рис. 3, кривые 9, 10).

Эффект «формовки» контактов наблюдали для образцов  $\text{Cu}_{2-x}\text{Se}$  различного состава ( $x=0.01-0.3$ ), однако с ростом  $x$  (из-за уменьшения  $\rho$ ) величина тока  $j$ , при котором возникало описанное явление, возрастала (до  $4 \text{ А/мм}^2$  при  $x=0.3$ ). При использовании оловянных контактов, приваренных к образцу

методом холодной сварки под давлением 1 ГПа (когда площадь фактического контакта соответствует площади соприкосновения), эффект «формовки» контактов не наблюдался.

Заметим, что отклонение от закона Ома и нелинейные ВАХ ( $N$ -типа) наблюдали на образцах  $\text{Cu}_2\text{Se}$  и  $\text{Cu}_{1.8}\text{Se}$  с прижимными контактами ранее [10, 11], однако указанные особенности были связаны, по-видимому, не с ТДЭ (рис. 3), а с химическим взаимодействием образцов с материалом контактов (Al, Ag), на что указывает, в частности, существенное отличие эффективного электросопротивления образцов  $\text{Cu}_{1.8}\text{Se}$  с контактами ( $\rho^{-1}=4.5 \text{ Ом/см}$  [11]) от соответствующих значений электросопротивления материала ( $\rho^{-1}=4000 \text{ Ом/см}$ ).

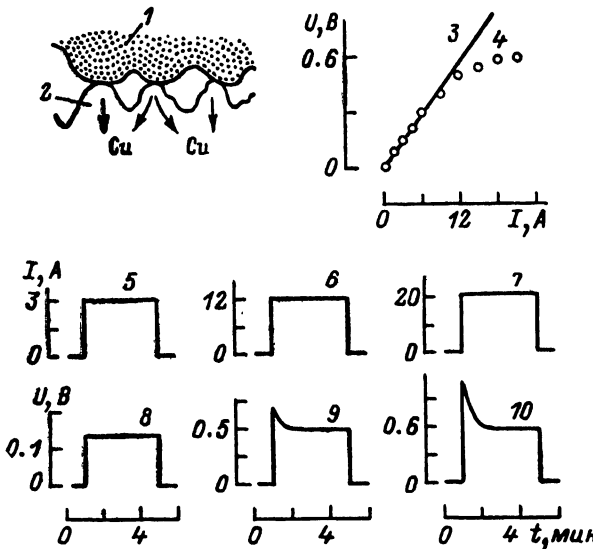


Рис. 3. Профиль реального прижимного контакта (1 — контактная пластина, 2 — образец), вольт-амперная характеристика (ВАХ) образца  $\text{Cu}_{1.99}\text{Se}$  ( $S=6 \text{ мм}^2$ ,  $l=1.5 \text{ мм}$ ) с прижимными контактами (4) (3 — закон Ома), зависимости напряжения на контактах  $U$  (8—10) от времени  $t$  прохождения тока  $I$  различной величины (5—7) ( $T=310 \pm 10 \text{ К}$ ).

### Заключение

В работе обнаружены эффекты электрогомогенизации, электросегрегации, «шнурования» тока и «формовки» контактов, возникающие при прохождении по образцам суперионного  $\text{Cu}_{2-x}\text{Se}$  электрического тока. Причиной наблюдавшихся эффектов является термодиффузионный эффект (ТДЭ), связанный с неоднородным нагревом образца теплом Джоуля. Все обнаруженные эффекты наблюдались нами как на переменном, так и на постоянном токе, однако в последнем случае на ТДЭ накладывались дополнительные эффекты — Пельтье и электродиффузионный.

Во всех случаях прохождении электрического тока по образцу вызывало «самоорганизацию» слитка  $\text{Cu}_{2-x}\text{Se}$ , т. е. локальный состав образца изменялся.

Согласно принципу Ле Шателье [8], внешнее воздействие (электрический ток), выводящее образец  $\text{Cu}_{2-x}\text{Se}$  из равновесия за счет нагрева теплом Джоуля, должно стимулировать в образце процессы, стремящиеся ослабить результаты этого воздействия. Действительно, все наблюдавшиеся эффекты вели к такому перераспределению состава по образцу, при котором общее электросопротивление и соответственно нагрев образца теплом Джоуля уменьшались (на 5—40 %). Возможность быстрой «самоорганизации» образцов  $\text{Cu}_{2-x}\text{Se}$  под действием электрического тока связана с суперионной природой материала. При этом в образце  $\text{Cu}_{2-x}\text{Se}$  возникали новые структуры (рис. 2), связанные с неоднородностью состава и напоминающие «диссипативные» структуры, свойственные некоторым нелинейным, сильно неравновесным системам (например, ячейки Бенара, Тейлора в жидкостях [12]).

Следует заметить, что ТДЭ, ответственный за изменение состава исследованных образцов  $\text{Cu}_{2-x}\text{Se}$ , — один из случаев применимости линейной неравновесной термодинамики, в рамках которой появление новых структур может быть следствием неоднородности внешнего воздействия, модифицированной образцом [12]. На указанный механизм появления неоднородности состава в исследованных образцах  $\text{Cu}_{2-x}\text{Se}$  указывают, в частности, данные для модельных образцов с заведомо неоднородным распределением тока (рис. 1, 2), а также установленное на опыте отсутствие порогового значения тока, необходимого для реализации «диссипативных» структур в рамках нелинейного подхода [12]. Поэтому картина «шнурования» тока в образце 1 (рис. 2), по нашему мнению, — следствие неоднородности токовых контактов. Два токовых шнура в образце 1 (рис. 2) возникали вблизи торцов, в областях наилучшего электрического контакта, определявшихся конструкцией использованных зажимов. Третий токовый шнур (менее выраженный), по-видимому, образовался за счет ТДЭ из средней части образца в более холодные области с малыми  $x$  вблизи фронтов боковых токовых шнуров (рис. 2).

Результирующий период «шнурования» составлял  $\tau \approx (1/3)l$ , где  $l$  — длина образца. С ростом  $l$ , очевидно, картина «шнурования» тока в образце может оказаться более сложной.

Обнаруженные в работе эффекты следует учитывать при проведении электрофизических измерений на образцах  $\text{Cu}_{2-x}\text{Se}$  и техническом использовании материала, они могут проявляться, по-видимому, и в других суперионных проводниках.

#### Литература

- [1] Горбачев В. В. Полупроводниковые соединения  $A_2 B^{VI}$ . М.: Металлургия, 1980. 132 с.
- [2] Абрикосов Н. Х., Банкина В. Ф., Коржув М. А. и др. // ФТТ. 1983. Т. 25. Вып. 10. С. 2911—2916.
- [3] Коржув М. А., Абрикосов Н. Х. // Физика и химия обраб. материалов. 1987. № 5. С. 162—165.
- [4] Коржув М. А., Лаптев А. В., Абрикосов Н. Х. // ФТТ. 1987. Т. 29. Вып. 5. С. 1543—1546.
- [5] Коржув М. А., Банкина В. Ф., Абрикосов Н. Х. // Физика и химия обраб. материалов. 1987. № 5. С. 132—136.
- [6] Восканян А. А., Инглизьян П. Н., Лалькин С. П., Такмазян Е. С. // Изв. АН СССР. Неорг. материалы. 1983. Т. 19. № 1. С. 24—25.
- [7] Коржув М. А., Лаптев А. В. // ФТТ. 1987. Т. 29. Вып. 9. С. 2646—2650.
- [8] Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. Статистическая физика. М.: Наука, 1964. 567 с.
- [9] Крагельский И. В. Трение и износ. М.: Машиностроение, 1968. 480 с.
- [10] Абдуллаев Г. Б., Алиярова З. А., Асадов Г. П. и др. // УФН. 1969. Т. 99. № 3. С. 505—507.
- [11] Горбачев В. В., Квасков В. Б. // Изв. вузов. Сер. физ. 1978. № 5. С. 135—137.
- [12] Николис Г., Пригожин И. Самоорганизация в неравновесных системах. М.: Мир, 1979. 512 с.

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

Поступило в Редакцию  
18 января 1988 г.  
В окончательной редакции  
21 апреля 1988 г.