

Эффект Дюфура в суперионном селениде меди

© М.А. Коржув

Институт металлургии им. А.А.Байкова Российской академии наук,
117911 Москва, Россия

(Поступила в Редакцию 5 августа 1997 г.)

Эффект Дюфура, обратный термодиффузионному эффекту Соре, наблюдавшийся ранее только в газообразных и жидких системах, обнаружен в суперионном проводнике селениде меди Cu_{2-x}Se .

Эффект Дюфура, обратный термодиффузионному эффекту Соре, заключается в возникновении теплового потока J_q и градиента температур ∇T в процессе взаимной диффузии компонентов бинарной системы под действием градиента концентрации одного из компонентов ∇C_1 [1]. В линейном по обобщенным силам приближении потоки тепла J_q и массы J_1 в бинарной системе при взаимной диффузии компонентов могут быть выражены в виде

$$J_q = -\kappa \nabla T - \rho_1 T \mu_{11}^C D'' \nabla C_1, \quad (1)$$

$$J_1 = -\rho C_1 C_2 D' \nabla T - \rho D \nabla C_1, \quad (2)$$

где κ — теплопроводность, T — средняя абсолютная температура, $\mu_{11}^C = (\delta \mu_1 / \delta C_1)_T$, μ_1 — химический потенциал первого компонента, D'' , D' и D — коэффициенты Дюфура, Соре и взаимной диффузии, ρ_1 и ρ — плотности, $C_{1,2}$ — концентрации компонентов [1,2].

Для стационарного состояния ($J_q = J_1 = 0$) из выражений (1) и (2) получаем

$$D' = -D \nabla C_1 / (C_1 C_2 \nabla T), \quad (3)$$

$$D'' = \lambda \nabla T / (T \rho_1 \mu_{p11}^C \nabla C), \quad (4)$$

что с учетом соотношения взаимности Онзагера $D' = D''$ [1,2] дает выражение для разности температур в эффекте Дюфура

$$\Delta T = \Delta C \left(T \rho_1 \mu_{p11}^C D / (\lambda C_1 C_2) \right)^{1/2}, \quad (5)$$

где $\Delta T = \nabla T h$ и $\Delta C = \nabla C h$ — перепады температуры и концентрации по образцу, h — высота образца. Из (5) следует, что величина эффекта Дюфура ΔT ограничивается в основном коэффициентами диффузии D компонентов системы.

При температуре, близкой к комнатной, величины коэффициентов диффузии атомов и ионов в газах составляют $D \sim 10^{-1} \text{ cm}^2/\text{s}$, в жидкостях $\sim 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$, в твердых телах $\sim 10^{-10} - 10^{-19} \text{ cm}^2/\text{s}$ [3–5]. Соответственно наилучшие условия наблюдения эффекта Дюфура существуют в газах. Действительно, для газов измеренные значения ΔT достигают нескольких градусов, в жидкостях ΔT в $\sim 10^4$ раз меньше, в обычных твердых телах эффект Дюфура исчезающе мал [2].

В суперионных проводниках (твердых электролитах) коэффициенты диффузии подвижных ионов могут приближаться к коэффициентам диффузии ионов в жидкостях и газах [5]. Последнее наблюдается в смешанных

электронно-ионных проводниках, где действует эффект ускорения ионов более подвижными электронами при их совместной "химической" диффузии в образцах [5–9].

В настоящее время наибольшие значения коэффициентов "химической" диффузии \tilde{D} (до $10^{-1} \text{ cm}^2/\text{s}$) отмечены в полупроводниках группы $A_{2-x}B^VI$ ($A = \text{Cu}, \text{Ag}, \text{Au}$, $B = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$) [6]. В нестехиометрическом селениде меди $p\text{-Cu}_{2-x}\text{Se}$ ($x = 0.01 - 0.3$) подвижными являются около 1/3 ионов меди ($\tilde{D} \sim 10^{-2} \text{ cm}^2/\text{s}$ при комнатной температуре, $D \sim 10^{-2} \text{ cm}^2/\text{s}$ при температуре $T > T_c = 413 \text{ K}$; здесь T_c — температура суперионного фазового перехода (рис. 1)), которые могут легко перемещаться по образцу под действием перепадов концентрации, температуры, давления и других сил [7,10,11]. На возможную большую величину эффекта Дюфура в Cu_{2-x}Se указывали аномально высокие значения обратного ему эффекта Соре, отмеченные ранее [12].

В настоящей работе для наблюдения эффекта Дюфура в материале создавались перепады концентрации ($\Delta x \sim 0.04 - 0.3$, $\Delta C_{\text{Cu}} \sim 10^{21} - 10^{22} \text{ cm}^{-3}$) путем приведения в механический контакт двух образцов Cu_{2-x}Se

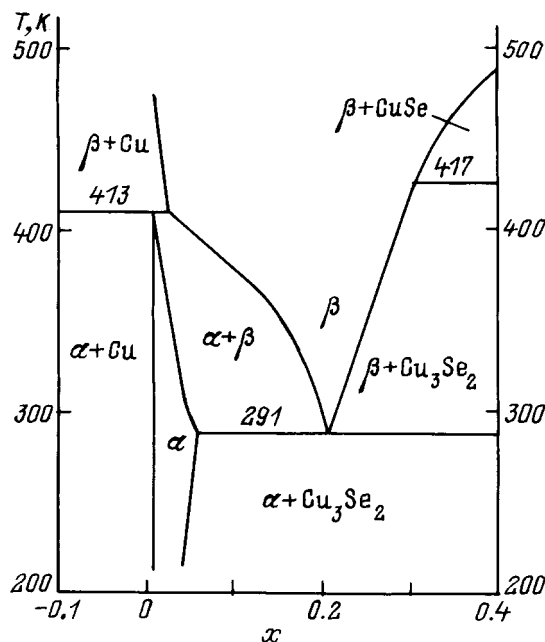


Рис. 1. Часть T - x -диаграммы состояния системы Cu - Se вблизи соединения Cu_{2-x}Se . Полиморфные модификации: α — Sm , β — $F43m$ [10].

различного состава с их последующей гомогенизацией (рис. 2) [13]. В процессе гомогенизации наблюдался эффект Дюфура $\Delta T \sim 1$ К, вызванный диффузионными потоками подвижной меди в образце.

1. Эксперимент

Поликристаллические сплавы Cu_{2-x}Se различного состава ($x = 0.01-0.1$) получались методом ампульного синтеза [10]. Для измерений использовались образцы цилиндрической формы (диаметр составлял 6 мм, $h = 16$ мм) различного состава ($x_1 < x_2$). Составы образцов ($x_1 = 0.01$ и $x_2 = 0.05$ и 0.1) выбирались лежащими в пределах границ области гомогенности соединения (рис. 1) так, чтобы процесс гомогенизации не сопровождался фазовыми превращениями в твердом состоянии. На концах образцов закреплялись термопары медь-константан (диаметр составлял 0.1 мм, дифференциальная термоэдс $\alpha = 40 \mu\text{V/K}$), которые использовались для измерения T и ΔT (рис. 2). Образцы выдерживались в термостате (± 0.01 К) в течение часа, а затем сжимались под давлением 0.01 ГПа.

После сжатия образовывался составной неоднородный образец, при этом подвижная медь диффундировала из одной его части (x_1) в другую (x_2) (рис. 2) [13]. Процесс гомогенизации контролировался методом измерения термоэдс α [13]. Гомогенизация сопровождалась эффектом Дюфура — изменением температуры различных частей составного образца. Возникающие перепады температуры Дюфура ΔT фиксировались с помощью самописца Н-309 (чувствительность) составляла $25 \mu\text{V/cm}$), контролируемого цифровым вольтметром Ц-301 (чувствительность — $0.1 \mu\text{V}$). Измерения проводились в интервале температур $T = 300-430$ К, охватывающем области существования низкотемпературной α - и высокотемпературной β -фазы соединения (рис. 1). Сжатие образцов, разделенных антидиффузионной прослойкой (фольгой (Al), $h = 0.05$ мм), показало, что сопутствующая сжатию пластическая деформация вызывает незначительный нагрев составного образца вблизи фазовой границы x_1/x_2 ($\Delta T \leq +0.01-0.02$ К).

2. Экспериментальные результаты и их обсуждение

На рис. 2 приведены перепады температур Дюфура ΔT (кривые 1–3), наблюдавшиеся на составном образце $\text{Cu}_{2-x_1}\text{Se}/\text{Cu}_{2-x_2}\text{Se}$ ($x_1 = 0.01$, $x_2 = 0.05$ и 0.1). Знак наблюдавшегося эффекта соответствовал нагреву материала при уменьшении x и его охлаждению при увеличении x в процессе диффузии ($\nabla T \parallel J_{\text{Cu}}$, J_{Cu} — поток подвижной меди в образце).

Из рис. 2 видно, что при комнатной температуре эффект Дюфура в образцах Cu_{2-x}Se достаточно мал (ΔT до 0.2 К) (кривая 1), с ростом температуры эффект увеличивается, достигая максимальной величины (ΔT

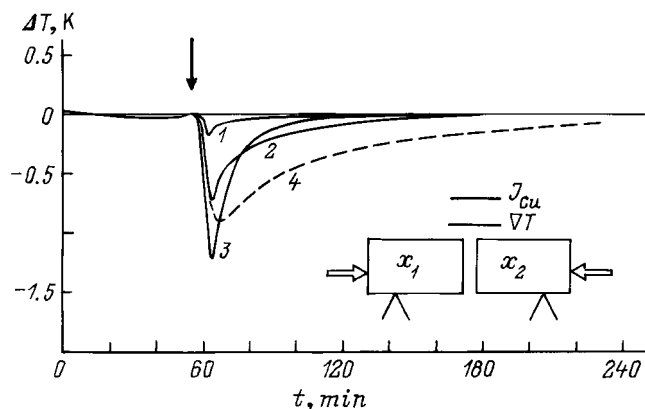


Рис. 2. Разность температур Дюфура ΔT (1–3), возникавшая на составном образце $\text{Cu}_{2-x_1}\text{Se}/\text{Cu}_{2-x_2}\text{Se}$ при диффузии меди. Момент контакта образцов отмечен стрелкой. $x_1 = 0.01$; x_2 : 1, 2 — 0.05, 3 — 0.1. T (К): 1, 4 — 300, 2 — 340, 3 — 420, 4 — в качестве акцептора меди использовалась азотная кислота [11].

до 1.2 К) в высокотемпературной β -фазе соединения (кривые 2 и 3). Кинетика эффекта Дюфура при этом (кривые 1–3 на рис. 2) полностью определялась кинетикой гомогенизации составного образца [13]. При температуре $T = 340-430$ К составной образцы гомогенизировались полностью в течение времени $t \sim 1-3$ h ($\bar{x} \sim 0.03$ [13], при этом эффект Дюфура достигал максимума (ΔT до 1.2 К), а затем монотонно уменьшался до нуля при $J_{\text{Cu}} \rightarrow 0$ (кривые 2 и 3 на рис. 2). При комнатной температуре процесс гомогенизации проходил значительно медленнее и полностью не завершался из-за трудностей релаксации механических напряжений, возникающих в образце вследствие эффекта Киркендалла [12,13], эффект Дюфура при этом соответственно уменьшался ($\Delta T \sim 0.2$ К) (кривая 1 на рис. 2).

Величину эффекта Дюфура при комнатной температуре удалось увеличить (ΔT до 0.7 К) (кривая 4 на рис. 2), используя более эффективный метод экстракции подвижной меди из образца-донора 10% азотной кислотой (химическая реакция $\text{Cu}_{2-x}\text{Se} + \text{HNO}_3 \rightarrow \text{Cu}_{2-(x+\Delta x)}\text{Se} + \text{Cu}(\text{NO}_3)_2 + \text{NO}(\text{NO}_2)\uparrow + \text{H}_2\text{O}$) [11]. Для этого один из торцов образца (x_1), находящегося в термостате, приводился в контакт с кислотой и измерялся возникающий перепад температур ΔT вдоль образца.

Наблюдавшийся рост величины ΔT при этом (кривая 4 на рис. 2) можно связать с увеличением действующего перепада концентрации по образцу Δx до ~ 0.3 , а также, возможно, с дополнительными вкладами эндотермических фазовых превращений в твердом состоянии, сопутствующих изменению состава образцов $x = 0.01 \rightarrow 0.3$ (рис. 1), равно как и собственно процессу экстракции [11]. Поэтому кривая 4 (рис. 2) соответствует эффекту Дюфура, развивающемуся в материале в условиях так называемой "реактивной" "химической" диффузии [4,5].

Таким образом, в настоящей работе в суперионном проводнике селениде меди Cu_{2-x}Se обнаружен эффект Дюфура (рис. 2), наблюдавшийся ранее только в газообразных и жидких системах [1,2]. Относительно большая величина эффекта Дюфура в Cu_{2-x}Se (рис. 2) определяется следующими факторами: 1) суперионной природой соединения, обеспечивающей высокие значения коэффициента диффузии меди в образцах (D до $10^{-2} \text{ cm}^2/\text{s}$); 2) большими перепадами состава Δx и концентрации подвижной меди ΔC_{Cu} в образцах, достигнутыми в работе благодаря широкой области гомогенности соединения (рис. 1); 3) высокими значениями μ_{11}^C и низкими значениями теплопроводности $\kappa = 4.2 \cdot 10^{-3} \text{ J}/(\text{cm} \cdot \text{s} \cdot \text{K})$ по этой причине Cu_{2-x}Se имеет высокую термоэлектрическую эффективность $Z = \alpha^2/\delta\kappa$, δ — электропроводность).

Большая величина $\mu_{11}^C = (\delta\mu_1/\delta C_1)_T$ связана с зависимостью свободной энергии нестехиометрического Cu_{2-x}Se от состава x . Действительно, стандартная теплота образования соединения составляет $\Delta H_f^0(298.15) = -65.5 \text{ kJ/mol}$ для $x = 0$ и -416.4 kJ/mol для $x = 0.18$ [14]; таким образом, при полной гомогенизации неоднородного образца $x_1 = 0.01/x_2 = 0.05 (0.1) \rightarrow \bar{x} \sim 0.025 (0.045)$ в адиабатических условиях температура образца-донора (акцептора) должна уменьшиться (увеличиться) на величину $\Delta T \sim (\Delta H_f^0(x = 0.01) - \Delta H_f^0(x = 0.05))/(MC) \sim 1-3 \text{ K}$ ($M = 206 \text{ g}$ — молекулярный вес, $C = 88.2 \text{ J}/(\text{g} \cdot \text{K})$ — удельная теплоемкость соединения), что объясняет как величину, так и знак наблюдаемого эффекта (рис. 2).

Соответственно эффект Дюфура, видимо, может наблюдаться также и в других нестехиометрических суперионных проводниках, обладающих широкой областью гомогенности и смешанной электронной и ионной проводимостью. При этом особый интерес для исследований могут представлять сплавы $\text{Cu}_{0.93}\text{Ag}_{0.07+x}\text{Se}$ и $\text{Cu}_{0.8775}\text{Ag}_{0.125}\text{Se}$, испытывающие электронный p - n -переход, при котором коэффициенты "химической" диффузии подвижных ионов меди и серебра достигают рекордных для твердых тел значений ($D \sim 10^{-1} \text{ cm}^2/\text{s}$) [15].

Благодарю В.Ф. Банкину и Н.Н. Филипович за выращенные для измерений образцы.

Список литературы

- [1] С. Гроот, П. Мазур. Неравновесная термодинамика. М. (1964).
- [2] Физическая энциклопедия. Советская энциклопедия, М. (1990). Т. 2. 704 С.
- [3] Физические величины. Справочник / Под ред. И.С. Григорьева и Е.З. Мейликова. Атомиздат, М. (1991). 475 с.
- [4] Дж. Манинг. Кинетика диффузии атомов в кристаллах. Мир, М. (1971). 278 с.
- [5] В.Н. Чеботин. Химическая диффузия в твердых телах. Наука, М. (1989). 208 с.
- [6] В.Л. Бонч-Бруевич, С.Г. Калашников. Физика полупроводников. Наука, М. (1977). 672 с.
- [7] М.А. Коржуев. ФТТ **31**, 10, 25 (1989).
- [8] М.А. Коржуев. ФТТ **34**, 4, 1209 (1992).
- [9] М.А. Коржуев. Письма в ЖТФ **64**, 107 (1996).
- [10] М.А. Коржуев, В.В. Баранчиков, Н.Х. Абрикосов, В.Ф. Банкина. ФТТ **26**, 7, 2209 (1984).
- [11] М.А. Коржуев. ФТТ **31**, 10, 25 (1989).
- [12] М.А. Коржуев. ФХОМ, 1, 92 (1989).
- [13] М.А. Коржуев, А.В. Лаптев, Н.Х. Абрикосов. ФТТ **29**, 5, 1543 (1987); ФХОМ, 5, 132 (1987).
- [14] Физико-химические свойства полупроводниковых веществ. Справочник / Под ред. А.В. Новоселовой. Наука, М. (1979). 340 с.
- [15] Р.А. Якшибаев, М.Х. Балапанов. ФТТ **29**, 9, 2819 (1987).