

05;11;12

О подавлении роста новообразований в смешанных электронно-ионных проводниках

© М.А. Коржув

Институт металлургии им. А.А. Байкова РАН,
117911 Москва, Россия

(Поступило в Редакцию 16 июня 1997 г.)

На примере "модельного" материала — селенида меди рассмотрены термодинамические аспекты диагностики, профилактики и подавления роста новообразований в смешанных электронно-ионных проводниках.

В настоящее время процессы "спонтанного" роста новообразований на твердых телах ("усов", "вискерсов", лент, бугорков, пор, каверн и др.) находятся в центре внимания исследователей. Актуальность темы связана с тем, что рост новообразований в ряде случаев существенно уменьшает ресурс работы материалов и приборов. Так, образование пор и каверн приводит к вспучиванию и разрушению некоторых конструкционных и функциональных сплавов, а рост "усов" на поверхности кабелей и микросхем — к коротким замыканиям и выходу приборов из строя [1].

Рост новообразований стимулируют перепады концентрации, температуры, давления, электромагнитные поля, ионизирующее излучение, пластическая деформация образцов [1,2]. При прочих равных условиях скорость роста новообразований определяется диффузионной подвижностью атомов и ионов. Последняя достигает максимальной величины в суперионных проводниках (СИП) (твердых электролитах), в особенности при наличии смешанной электронно-ионной проводимости (полупроводники — СИП группы A^IVB^VI ($A = Cu, Ag, Au$, $B = S, Se, Te$), коэффициенты диффузии катионов D до $10^{-1} \text{ cm}^2/\text{s}$) [3]. Именно в СИП со смешанной электронно-ионной проводимостью (Cu_{2-x}Se и Ag_{2-x}Se) ранее наблюдали аномально быстрый рост новообразований как на основе "расплавленной" металлической подрешетки ("усы", ленты, "капли" меди (серебра), скорость роста v до 0.1 mm/h при $T > T_C$, где T_C — температура суперионного фазового перехода), так и всего кристалла в целом (поры, бугорки) (v до 0.001 mm/h при $T > T_i \sim 0.5 \dots 0.8T_m$, где T_m и T_i — температура плавления и температура Таммана) [4–9].

Вопросы диагностики, профилактики и подавления выросших на образцах новообразований ранее специально не исследовали. Целью настоящей работы было разработать методы диагностики, профилактики и подавления роста новообразований — "вискерсов" и "капель" меди на "модельном" материале Cu_{2-x}Se ($T_C = 291\text{--}430 \text{ K}$, $T_m = 1380 \text{ K}$, $x = 0.01\text{--}0.3$, D_{Cu} до $10^{-2} \text{ cm}^2/\text{s}$ [3,4]).

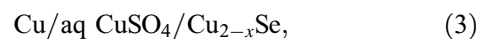
Эксперимент

Поликристаллические образцы Cu_{2-x}Se ($x = -0.03\text{--}0.21$), лежащие по составу как вблизи границы области гомогенности соединения, насыщенной медью

($x_0 \sim 0.005$ при $T = 300 \text{ K}$), так и вдали от нее, в том числе легированные до 1–3 at.% Zn, In, Sb, In + Sb (табл. 1), получали методом ампульного синтеза ($t = 1 \text{ h}$) при температуре 1400 K , затем сплавы охлаждали на воздухе до комнатной температуры в течение $t \sim 40 \text{ min}$. Использовали литые образцы цилиндрической формы ($D = 6 \text{ mm}$, $h = 16 \text{ mm}$) с размером кристаллического зерна $100\text{--}300 \mu\text{m}$. Образцы отжигали в аргоне при температуре $T = 1073 \text{ K} \sim 0.8T_m$ и градиенте температур $\nabla T \sim 100 \text{ K/cm}$ в течение $t = 240 \text{ h}$. Измеряли дифференциальную термоэдс $\alpha^{300\text{K}}$ образцов

$$E = -(\mu_M^0 - \mu_M)/Ze = \frac{\Delta G}{ZF} \quad (2)$$

и эдс электрохимических ячеек



где μ_{Cu} и μ_{Cu}^0 — химические потенциалы атомов меди в Cu_{2-x}Se и в металлической меди, ΔG — соответствующая разность свободных энергий, Ze — заряд иона металла в электролите, e — элементарный заряд, F — число Фарадея [10].

По величине $\alpha^{300\text{K}}$ и E находили состав (x) матрицы сплавов Cu_{2-x}Se [10]. Число фаз, присутствующих в образцах, определяли методами металлографии, относительная пористость материала $\Pi = ((d/d_0) - 1)$ — путем сравнения теоретической d_0 и экспериментальной

Таблица 1. Характеристики исследованных сплавов при комнатной температуре до/после отжига ($T = 1073 \text{ K}$)

Сплавы и новообразования	Число фаз	Термоэдс α , $\mu\text{V/K}$	Эдс E , mV	Порозность, Π
$\text{Cu}_{1.99}\text{Se}$	1	111/108	79/80	0.98/0.98
$\text{Cu}_{2.03}\text{Se}^{+++}$	2*	334/189	32/45	0.97/0.96
$\text{Cu}_{1.95}\text{Se}$	1	54/52	101/98	0.99/0.99
$\text{Cu}_{1.79}\text{Se}$	1	9/10	121/119	0.98/0.98
$\text{Cu}_{0.636}\text{In}_{0.02}\text{Se}_{0.344}^{++}$	3*	256/155	27/40	0.96/0.94
$\text{Cu}_{0.641}\text{Sb}_{0.003}\text{Se}_{0.342}$	2	64/63	101/100	0.97/0.96
$\text{Cu}_{0.641}\text{Se}_{0.342}\text{In}_{0.01}\text{Sb}_{0.003}^{++}$	3*	290/167	36/61	0.96/0.95
$(\text{Cu}_{1.99}\text{Se})_{0.98}(\text{Zn}_2\text{Se})_{0.02}^{++++}$	2*	220/180	28/47	0.95/0.95

*В качестве одной из фаз присутствует медь, + — "капли" меди, ++ — "вискерсы".

d плотности, последнюю находили методом гидростатического взвешивания образцов (табл. 1).

Состав матрицы сплавов изменяли в пределах ($x = 0.005 \leftrightarrow 0.2$) методами экстракции/инъекции подвижной меди. Экстракцию подвижной меди из образцов проводили 10%-ной азотной кислотой (химическая реакция $\text{Cu}_{2-x}\text{Se} + \text{HNO}_3 \rightarrow \text{Cu}_{2-(x+\Delta x)}\text{Se} + \text{Cu}(\text{NO}_3)_2 + \text{NO}(\text{NO}_2) \uparrow + \text{H}_2\text{O}$), инъекцию — методом автоэлектрохимического легирования (АЭХЛ) в короткозамкнутых ячейках (3) с жидким электролитом (aq CuSO_4) [10].

Экспериментальные результаты и их обсуждение

В табл. 1 приведены характеристики исследованных сплавов до/после отжига, отмечены образцы, на которых после отжига появились новообразования ("капли" меди (+) и/или "вискерсы" (++)). Один из образцов, на котором одновременно выросли оба типа указанных новообразований, показан на рис. 1. Из табл. 1 видно, что сплавы с новообразованиями являлись как минимум

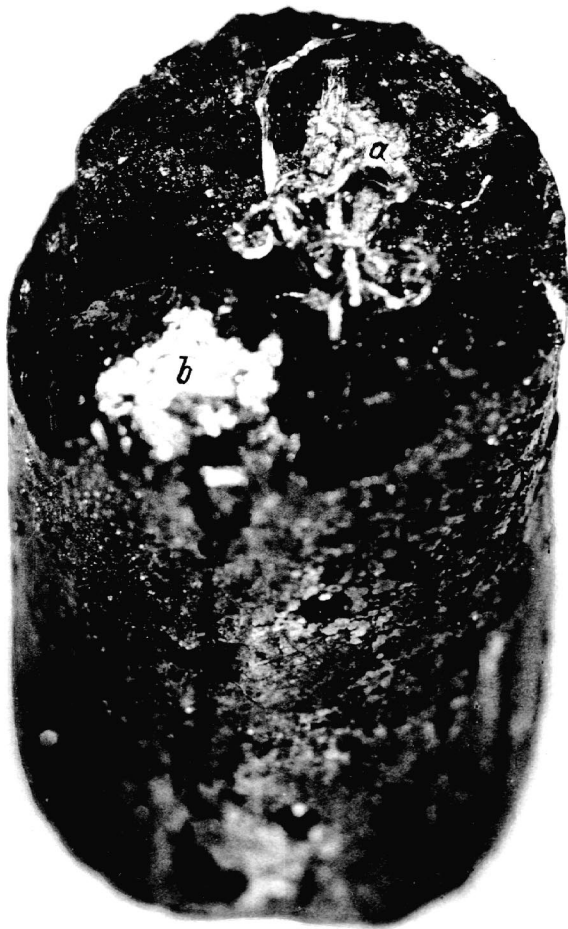


Рис. 1. Образец Cu_{2-x}Se ($x = -0.03$) с колонией нитевидных кристаллов меди (a) и "каплями" меди на поверхности (b), образовавшимися в результате отжига ($t = 240 \text{ h}$, $T = 1073 \text{ K}$) (10^\times).

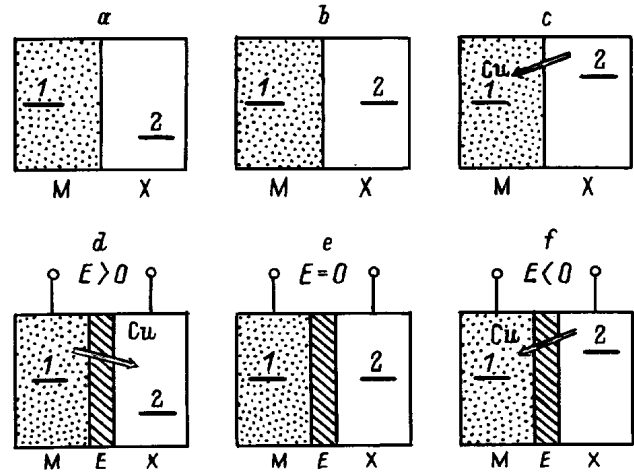


Рис. 2. Возможное расположение уровней химических потенциалов металла в металлической фазе и в соединении в системах М-Х и М-Е-Х.

двухфазными уже до отжига и содержали металлическую медь в виде отдельной фазы.

На рис. 2, $a-c$ показано возможное взаимное расположение уровней химических потенциалов металла (М) в металлической фазе (μ_1) и в соединении (Х) (μ_2) в двухфазной системе М-Х (М — Cu, Х — Cu_{2-x}Se) при фиксированной температуре. Согласно рис. 2, в зависимости от взаимного расположения уровней химических потенциалов при механическом контакте материалов атомы меди будут диффундировать из металлической меди в образец Cu_{2-x}Se ($\mu_1 > \mu_2$) (a), либо в обратном направлении ($\mu_1 < \mu_2$) (c) вплоть до установления состояния равновесия в системе ($\mu_1 = \mu_2$) (b). Если контактирующие вещества разделить электронным фильтром — медьпроводящим электролитом (e), пропускающим ионы Cu^{1+} и задерживающим электронные носители тока, то на разомкнутых контактах электрохимической ячейки (3) возникнет эдс E (2), знак которой указывает на взаимное расположение уровней химических потенциалов в контактирующих фазах ($E > 0$ при $\mu_1 > \mu_2$) (a) и $E < 0$ при $\mu_1 < \mu_2$ (c), $E = 0$ при $\mu_1 = \mu_2$) (рис. 2, $d-f$).

При $E < 0$ (c) система пересыщена медью, при этом возможны зарождение и рост новообразований (М) на образце (Х), при $E > 0$ (a) выросшие на образце новообразования (М) будут растворяться в твердом растворе (Х), при $E = 0$ новообразования и образец будут находиться в состоянии равновесия [3]. Из табл. 1 видно, что для сплавов с новообразованиями характерны значения параметров $E \approx 0$ как до, так и после отжига. Отсюда следует, что 1) в процессе охлаждения после синтеза и хранения при комнатной температуре пересыщенные твердые растворы на основе селенида меди уже достигли равновесного состояния, испытываю распад ($\text{Cu}_{2-x'}\text{Se} \rightarrow \text{Cu}_{2-x_0}\text{Se} + \text{Cu}$) с образованием "первичных" новообразований (внутренних и поверхностных микровыделений меди) ($D \sim 1-100 \mu$) [5,10]; 2) "вискерсы" и "капли" (рис. 1) представляют собой "вторичные"

Таблица 2. Различные диффузионные эффекты, наблюдавшиеся в Cu_{2-x}Se ($T = 300 \text{ K}$)

Название эффекта	Величина эффекта ($\delta C_{\text{Cu}}/\delta Y$)	Ссылка
Термодиффузионный	$6 \cdot 10^{17}, 1/(\text{K} \cdot \text{cm}^3)$	[11]
Пьезодиффузионный:		
a — гидростатическое давление	$-3 \cdot 10^{16}, \text{MP}/\text{cm}^3$	[7]
b — одноосное сжатие	$-7 \cdot 10^{16}, \text{MP}/\text{cm}^3$	[11]
Электродиффузионный	$2 \cdot 10^{19}, \text{mm}^2/(\text{A} \cdot \text{cm}^3)$	[12]
Гравитационный	$\sim 10^{14}, \text{S}^2/\text{cm}^4$	[13]

новообразования, которые растут за счет переноса меди "первичных" новообразований к поверхности слитка при отжиге под действием внешних сил (перепадов температуры, давления и т.п.) по схеме $\text{Cu}_I \rightarrow \text{Cu}_{2-x}\text{Se} \rightarrow \text{Cu}_{II}$; 3) центрами зарождения "первичных" новообразований в Cu_{2-x}Se являются поры и поверхность образцов [5,6], "вторичных" (рис. 1) — поверхностные "первичные" выделения меди. Роль внешних сил при этом сводится к обеспечению условия $E < 0$ в районах конденсации меди. При $E \sim 30 \text{ mV}$ в образцах (табл. 1) условие $E < 0$ будет достигнуто при локальном росте концентрации меди $\Delta C_{\text{Cu}} \geq 10^{18} \text{ cm}^{-3}$. Подобный рост ΔC_{Cu} могут вызвать перепады температуры $\Delta T \sim 10 \text{ K}$, давления $\Delta P \sim 0.3-0.6 \text{ GPa}$ [11], электрический ток плотностью $j \sim 0.1 \text{ A}/\text{mm}^2$ [12], ускорение образца $g \sim 10^3 g_0$ [13] (табл. 2). Относительная малость указанных величин показывает, что "фактор риска" роста новообразований на образцах Cu_{2-x}Se при $x \sim x_0$ достаточно велик.

Повышенная склонность к росту новообразований связана с особым состоянием "расплавленной" СИП подрешетки и высокой диффузионной подвижностью соответствующих ионов [4]. Известно, что подвижные ионы меди в "расплавленной" подрешетке Cu_{2-x}Se ($T > T_c$) находится в более разупорядоченном состоянии, чем в жидкой фазе. Поэтому при одинаковой степени переохлаждения (пересыщения) процессу конденсации подвижной меди по схеме "расплавленная" подрешетка $\text{Cu}_{2-x}\text{Se} \rightarrow$ кристалл отвечает большее изменение энтропии, чем при кристаллизации из расплава (в ~ 3 раза), соответственно возрастает термодинамический стимул образования медного зародыша в Cu_{2-x}Se в результате флуктуаций.

С другой стороны, вероятность флуктуаций в системе, находящейся не слишком близко к критической точке, определяется формулой Эйнштейна

$$W \sim \exp((S'' - S)/k_0), \quad (4)$$

где S и S'' — энтропия системы в равновесном состоянии и в состоянии флуктуации, k_0 — постоянная Больцмана [14,15].

Поскольку величина $\alpha'_m = ((S''_{\text{Cu}} - S_{\text{Cu}})/k_0)$ (здесь S''_{Cu} и S_{Cu} — энтропия меди в "расплавленной" подрешетке Cu_{2-x}Se и в медном новообразовании) существенно увеличена [16], то вероятность зарождения зародыша меди в результате флуктуаций уменьшена, а вероятность рассасывания медного новообразования увеличена по сравнению с обычными веществами. Именно по этой причине 1) "первичные" новообразования в Cu_{2-x}Se образуются, видимо, исключительно в районах локализации дефектов (поры, поверхность) [5,6], чему способствует относительная пористость слитков (табл. 1), при этом высокая диффузионная подвижность ионов меди определяет быстрое достижение зародышами новообразований "критических" размеров [14]; в целом процесс образования зародышей меди в образцах существенно облегчается, на что указывает практическое отсутствие инкубационного периода распада соответствующего твердого раствора [10]; 2) "первичные" новообразования в Cu_{2-x}Se легко растворяются в твердом растворе, что определяет, в частности, возможность быстрого роста "вторичных" новообразований на основе "первичных" по схеме $\text{Cu}_I \rightarrow \text{Cu}_{2-x}\text{Se} \rightarrow \text{Cu}_{II}$.

Высокая скорость роста всех исследованных новообразований в Cu_{2-x}Se связана с высокой диффузионной подвижностью меди в образцах [4]. Характерные времена диффузии меди составляют

$$\tau \sim d^2/(\pi^2 D), \quad (5)$$

где D — коэффициент диффузии подвижной меди; d — диффузионная длина [3], что при расстоянии между микровыделениями $d \sim 100 \mu$, $D^{300 \text{ K}(1000 \text{ K})} \sim 10^{-6(-3)} \text{ cm}^2/\text{s}$ [3,17] дает оценку времени распада пересыщенного твердого раствора меди в $\text{Cu}_{2-x}\text{Se} \sim 10 \text{ h}$ и $\sim 1 \text{ min}$ при 300 и 1000 K соответственно [18].

Для "вторичных" новообразований $d \sim 1 \text{ cm}$, откуда получаем оценку $\tau \sim$ несколько месяцев и несколько часов при $T = 300$ и 1000 K соответственно. Полученные в работе результаты позволяют сформулировать основные принципы диагностики, профилактики и подавления роста новообразований на образцах Cu_{2-x}Se .

Д и а г н о с т и к а н о в о о б р а з о в а н и й. В качестве критерия возможного роста "первичных" новообразований (микроосаждений меди) на образцах Cu_{2-x}Se можно использовать условие $E < 0$ (рис. 2, *f*). Состояния образцов с $E < 0$, однако, являются неустойчивыми и существуют непродолжительное время ($\sim 1 \text{ min}$ –несколько часов), за которое происходит распад твердого раствора, при этом $E \rightarrow 0$ (рис. 2, *e*) [10]. В качестве критерия возможного роста "вторичных" новообразований "усов" и "капель" меди на образцах Cu_{2-x}Se можно использовать условие $E \sim 0$ и наличие в сплаве металлической меди в виде отдельной фазы (табл. 1).

Б о р ь б а с н о в о о б р а з о в а н и я м и. Медные новообразования на поверхности Cu_{2-x}Se можно удалить азотной кислотой (химическая реакция $\text{Cu} + \text{HNO}_3 \rightarrow +\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 + \text{NO}(\text{NO}_2) \uparrow + \text{H}_2\text{O}$)

($t \sim 1$ h) либо растворить в твердом растворе (химическая реакция $\text{Cu} + \text{Cu}_{2-x}\text{Se} \rightarrow \text{Cu}_{2-x'}\text{Se}$, $x > x'$) [10]. Для реализации последней возможности необходимо понизить уровень химического потенциала меди в Cu_{2-x}Se до $\mu_1 > \mu_2$ (рис. 2, *a*).

Величину μ_2 в работе уменьшали путем экстракции подвижной меди из образца азотной кислотой ($x \rightarrow 0.20$) [10]. На рис. 3 показано, как меняется при этом термоэдс $\alpha(1)$, масса m/m_0 (2) и эдс E (3) образца Cu_{2-x}Se ($x = -0.03$) ($b \rightarrow c$). Затем образец с новообразованиями подвергали гомогенизирующему отжигу в аргоне ($T = 1000$ K, $t = 100$ h). При отжиге, однако, большая часть новообразований отделялась от образца.

Для стабилизации процесса массообмена образец помещали в медьпроводящий электролит аq CuSO_4 , где выдерживали в течение 24 h ($T = 300$ K) (рис. 3, *d*). При этом образовывался короткозамкнутый гальванический элемент (3), под действием эдс E которого медь новообразования растворялась в электролите, а затем инжектировалась электрическим полем ячейки E в твердый раствор через свободную поверхность образца (рис. 3, *d*) [10]. Для полного рассасывания новообразований требовалось 5–16 h, суммарная масса образца при этом практически не изменялась (рис. 3, *c*–*d*, кривая 2).

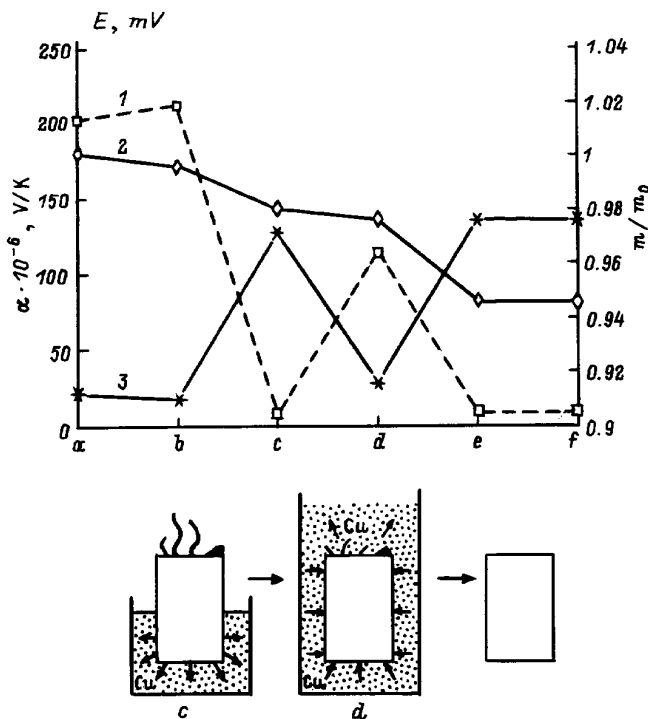


Рис. 3. Термоэдс α (1), относительное изменение массы m/m_0 (2) и эдс E (3) электрохимической ячейки $\text{Cu}_{2-x}\text{Se}/\text{aq CuSO}_4/\text{Cu}$ образца селенида меди ($x = -0.03$) на различных стадиях его обработки (*a*–*f*): *a* — синтез; *b* — рост нитей меди; *c, e* — экстракция меди азотной кислотой; *d, f* — насыщение медью в короткозамкнутых электрохимических ячейках (3).

Профилактика роста новообразований. Из табл. 1 видно, что при $x \geq 0.05$ медные новообразования на образцах Cu_{2-x}Se не растут ($\mu_1 \gg \mu_2$; рис. 3, *a*). Поэтому профилактика роста как "первичных", так и "вторичных" новообразований может включать изменение состава твердого раствора до "безопасных" пределов (практически до $x > 0.02$ – 0.03) путем экстракции меди из образца. Возможно также введение в сплавы легирующих добавок, образующих с медью химические соединения, что исключает возможность образования медных зародышей на слитках (сплавы, легированные сурьмой, табл. 1). Во всех случаях следует исключить воздействие на образцы внешних сил (табл. 1). Величину "критических" значений внешних сил, способных вызвать рост новообразований на конкретном образце можно оценить из условия

$$Y_c \sim (x - x_0)/k, \quad (6)$$

где x и x_0 — текущий и соответствующий границе области гомогенности состав сплавов; $k = (\delta C_{\text{Cu}}/\delta Y)/(1.99 \cdot 10^{22})$ — безразмерный коэффициент, описывающий соответствующий диффузионный эффект (табл. 2).

Из выражения (6) видно, что при сильных внешних воздействиях ($Y \gg Y_c$) новообразования могут возникать не только на образцах с $x \sim x_0$ ($E \sim 0$), но также и при $x > x_0$ ($E > 0$), что наблюдалось ранее в процессе пластической деформации образцов $\text{Cu}_{1.99}\text{Se}$ [9].

Заключение

Таким образом, в настоящей работе разработаны методы диагностики, профилактики и борьбы с новообразованиями — "вискерсами" и "каплями" меди, образующимися при отжиге на слитках нестехиометрического СИП селенида меди Cu_{2-x}Se и твердых растворов на его основе (табл. 1). Показано, что выросшие новообразования могут быть подразделены на "первичные" и "вторичные", имеющие различные критерии диагностики ($E < 0$ и $E \sim 0$) (табл. 1). Используя указанные критерии оказывается возможным полностью исключить рост медных новообразований на образцах Cu_{2-x}Se путем изменения состава твердого раствора до "безопасных" пределов. В то же время, медные новообразования, выросшие на образцах Cu_{2-x}Se , могут быть уничтожены путем стимулирования обратного массообмена с образцом (рис. 3).

Полученные в работе результаты могут быть использованы и для других СИП, они представляются справедливыми также для широкого круга твердых тел, рост новообразований на которых происходит по механизму диффузионного переноса вещества.

Автор благодарит В.Ф. Банкину и Н.Н. Филипович за синтез исследованных в работе образцов.

Список литературы

- [1] *Бережкова Г.В.* Нитевидные кристаллы. М.: Наука, 1969. 158 с.
- [2] *Гегузин Я.Е.* Диффузионная зона. М.: Наука, 1979. 344 с.
- [3] *Чеботин В.Н.* Химическая диффузия в твердых телах. М.: Наука, 1989. 208 с.
- [4] *Коржуев М.А.* // Письма в ЖЭТФ. 1996. Т. 64. Вып. 2. С. 97–100.
- [5] *Коржуев М.А., Абрикосов Н.Х., Банкина В.Ф.* // Письма в ЖТФ. 1984. Т. 10. Вып. 24. С. 1486–1490.
- [6] *Коржуев М.А., Банкина В.Ф., Абрикосов Н.Х.* и др. // ЖТФ. 1986. Т. 56. Вып. 4. С. 797–800.
- [7] *Коржуев М.А., Абрикосов Н.Х., Кузнецов И.В.* // Письма в ЖТФ. 1987. Т. 13. Вып. 1. С. 9–13.
- [8] *Korzhuiev M.A., Efimova V.A., Obratsova E.A., Fedorova O.P.* // Phys. St. Sol. (a). 1991. Vol. 124. N 1. P. 115–121.
- [9] *Коржуев М.А.* // ФХОМ. 1993. № 5. С. 153–155.
- [10] *Коржуев М.А.* // ФХОМ. 1989. № 1. С. 92–97. Там же. № 2. С. 137–142. Там же. 1990. № 5. С. 145–150.
- [11] *Коржуев М.А., Лантев А.В.* // ФТТ. 1987. Т. 29. Вып. 9. С. 2646–2650.
- [12] *Коржуев М.А., Лантев А.В.* // ЖТФ. 1989 Т. 59. Вып. 4. С. 62–67.
- [13] *Коржуев М.А.* // ФТТ. 1988. Т. 30. Вып. 8. С. 2387–2390.
- [14] *Ландау Л.Д., Лившиц Е.М.* Статистическая физика. М.: Наука, 1964.
- [15] *Паташинский А.З., Покровский В.П.* Флуктуационная теория фазовых переходов. М.: Наука, 1975. 256 с.
- [16] *Коржуев М.А., Баранчиков В.В., Абрикосов Н.Х., Банкина В.Ф.* // ФТТ. 1984. Т. 26. Вып. 7. С. 2209–2212.
- [17] *Якшибаев Р.А., Конев В.Н., Балапанов М.Х.* // ФТТ. 1984. Т. 26. Вып. 12. С. 3641–3643.
- [18] *Коржуев М.А.* // ФХОМ. 1990. № 6. С. 138–143.