

на поверхности катода диаметром 20–100 Å, причем длительность импульса определяется временем захвата электрона поверхностным состоянием (10^{-7} – 10^{-8} с).

Отметим, что учет пространственной дискретности поверхностных состояний и проникновения поля в полупроводник, по-видимому, позволит объяснить наблюдаемые в автоэлектронной эмиссии полупроводников аномалии при адсорбции некоторых металлов [6].

Автор признателен за обсуждение работы и критические замечания А.А. Дадыкину, А.Ф. Яценко и П.Г. Борзяку.

С п и с о к л и т е р а т у р ы

- [1] B o r z j a k P.G. et al. // Phys. Status. Solidi 1966. V. 14. N 2. P. 403–407.
- [2] Y a t s e n k o A.F. // Phys. Status. Solidi (a). 1970. V. 1. P. 333–348.
- [3] Б о р з я к П.Г., Д а д ы к и н А.А. // ДАН СССР. 1982. Т. 263. № 6. С. 1344–1346.
- [4] S t r a t t o n R. // Phys. Rev. 1962. V. 125. P. 67–84.
- [5] Н е с т е р е н к о Б.А., С н и т к о О.В. Физические свойства атомарночистой поверхности полупроводников. Киев: Наукова Думка, 1983. 410 с.
- [6] Б л а ж е н о в а Е.И., К а л г а н о в В.Д., М и л е ш к и н а Н.В. // ФТТ. 1983. Т. 25. В. 12. С. 3548–3553.

Институт физики
АН УССР, Киев

Поступило в Редакцию
28 июля 1989 г.

Письма в ЖТФ, том 15, вып. 21

12 ноября 1989 г.

05.2

ИЗМЕНЕНИЕ СОСТАВА СУПЕРИОННОГО $Cu_{2-x}Se$ ПОД ДЕЙСТВИЕМ ВИБРАЦИИ

М.А. К о р ж у е в

Обнаружены эффекты изменения состава (x) и электрофизических свойств супернионного проводника селенида меди $Cu_{2-x}Se$ при виб-
рационном воздействии (ВВ) на образцы.

Суперионный проводник (СИП) селенид меди $Cu_{2-x}Se$ представляет собой нестехиометрическое самолегирующееся полупроводнико-
вое соединение, обладающее смешанной электронной (p -типа, по дыркам) и ионной (по меди) проводимостью [1].

Сплавы на основе $Cu_{2-x}Se$ используются для изготовления среднетемпературных термоэлектрических преобразователей [1].

Под действием градиентов температуры и давления подвижная медь может перемещаться по образцу $Cu_{2-x}Se$ [2] или даже выходить из твердого раствора [3], изменяя степень самолегирования и соответственно электрофизические свойства сплавов.

В настоящей работе обнаружено, что состав и электрофизические свойства сплавов $Cu_{2-x}Se$ могут изменяться при вибрационном воздействии (ВВ) на образцы.

Использовали поликристаллические сплавы $Cu_{2-x}Se$, полученные из компонентов методом ампульного синтеза при 1473 К [2, 3]. Образцы $Cu_{2-x}Se$ с $x=0-0.01$ длиной $l=4-8$ мм, шириной $b=2-6$ мм, высотой $h=1$ мм подвергали ВВ по схемам (а) или (б) (см. рисунок) в течение $t=0-2$ ч при комнатной температуре.

Источником ВВ служил электромеханический вибратор промышленной частоты ($f=50$ Гц), прижимаемый к образцу под давлением σ до 0.002 ГПа. Амплитуда колебаний составляла $\Delta h \sim 2-4$ мкм.

Термоэдс α^{300K} измеряли микрозондовым методом [2] с относительной погрешностью $\sim 2\%$ (абсолютная погрешность $\sim 5\%$).

При ВВ по схеме (а) (см. рисунок) и малой амплитуде колебаний ($\Delta h \lesssim 1$ мкм) наблюдали увеличение термоэдс α^{300K} образцов стехиометрического состава Cu_2Se , содержащих избыточную медь [1] (кривые 6 \rightarrow 5), что указывало на растворение избыточной меди в твердом растворе. При этом состав твердого раствора изменялся $x=0.0003 \rightarrow 0.00015$ и приближался к своему равновесному значению $x=1 \cdot 10^{-4}$ ($T=300$ К) [4].

Приближение состояния сплавов к равновесному — одно из известных действий ВВ [5], в случае $Cu_{2-x}Se$ увеличение растворимости меди в твердом растворе связано, по-видимому, с улучшением химического контакта на фазовой границе $Cu/Cu_{2-x}Se$.

Аналогичный эффект наблюдался ранее в сплавах Cu_2Se при небольшом гидростатическом сжатии образцов ($\sigma \sim 0.2$ ГПа) [3].

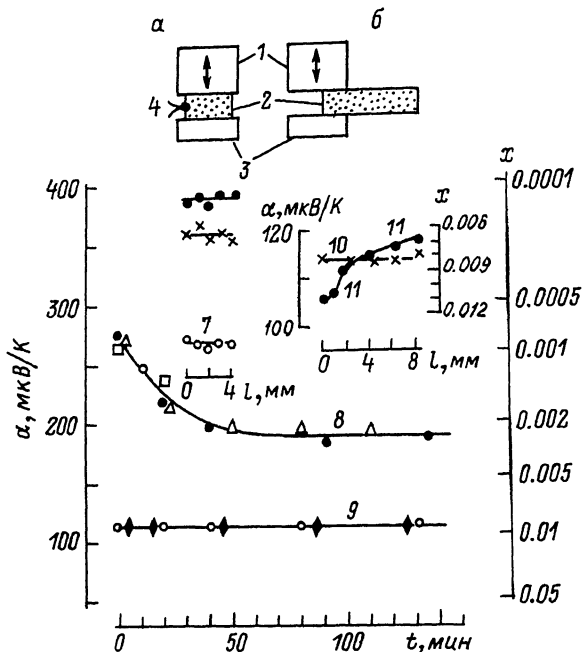
При увеличении амплитуды колебаний ($\Delta h \sim 2$ мкм для кривых 7-9, 11, см. рисунок) наблюдали уменьшение величины α^{300K} сплава Cu_2Se после ВВ (кривые 6 \rightarrow 7), что соответствует выходу меди из твердого раствора и изменению его состава $x=0.0003 \rightarrow 0.0009$ [4].

Такой же эффект наблюдали для сплавов $Cu_{2-x}Se$ с $x=0.0009$, не содержащих в исходном состоянии избыточной меди ($x=0.0009 \rightarrow 0.0025$ [4]), характерное время эффекта составляло $\tau \sim 1$ ч (кривая 8).

При ВВ по схеме (а) для образцов с большим отклонением состава от стехиометрии ($x \gtrsim 0.01$) изменения α^{300K} практически не наблюдали (кривая 9).

При ВВ по схеме (б) (см. рисунок) для всех исследованных образцов наблюдали изменение распределения α^{300K} по длине, соответствующее „перетеканию“ подвижной меди из зоны ВВ в механически свободную часть кристалла (кривые 10 \rightarrow 11).

После выключения ВВ во всех случаях наблюдали частичное (на 70-90%) восстановление исходных значений α^{300K} ($\tau \sim 1-2$ ч).



Схемы (а и б) размещения образцов Cu_{2-x}Se (2) между вибратором (1) и опорой (3) (4 - термопара) и распределение термоэдс $\alpha^{300\text{К}}$ по длине L образцов (5-7, 10-11) в зависимости от времени вибрационного воздействия t (8, 9) по схеме (а) (5-9) и (б) (10-11). t , ч: 6, 10 - 0; 5, 7 - 1; 11 - 2.

Наблюдавшиеся эффекты (см. рисунок) могли быть связаны с пьезодиффузионным эффектом (ПДЭ) [2], термодиффузионным эффектом (ТДЭ) [2], с эффектом экстракции (ЭЭ) подвижной меди из образца кислородом воздуха [6].

Действительно, в зоне ВВ происходят сжатие и нагрев образца, возможно частичное повреждение защитной окисной пленки, препятствующей ЭЭ.

ЭЭ в Cu_{2-x}Se необратим [6], а прямые измерения увеличения температуры образца в зоне ВВ (см. термопару 4 на рисунке) дали величину $\Delta T \sim 0.2 \text{ К}$ ($\Delta x \sim 10^{-5}$ при учете данных [2]).

Таким образом, основной вклад в наблюдавшиеся эффекты (см. рисунок) следует связать с ПДЭ за счет статической нагрузки и ВВ.

Величина ПДЭ за счет статической нагрузки ($\sigma \sim 0.002 \text{ ГПа}$) составляет $\Delta x = (dx/d\sigma) \sim 1-2 \cdot 10^{-4}$, где $(dx/d\sigma) = 0.06 (0.12) \text{ ГПа}^{-1}$ для эффекта «выжимания» подвижной меди из твердого раствора

[3] и ее „перетекания“ по образцу под действием давления [2]. Наблюдаемый на опыте эффект - $\Delta x \sim 0.0016$ (кривая 8), ~ 0.004 (кривая 11) превышает статический ПДЭ на порядок, что следует связать с прилагаемым ВВ.

ПДЭ в Cu_2-xSe сопровождается пластической деформацией - сжатием (расширением) образца при увеличении (уменьшении) x ($\partial(\Delta\alpha/\alpha)/\partial x \approx -0.056$, где α - период кристаллической решетки сплавов) [7, 8].

О том, что ВВ позволяет увеличить на 1-2 порядка и более величину пластической деформации металлов, известно из литературы [5].

Эффекты изменения состава образцов Cu_2-xSe при вибрационном воздействии (ВВ), обнаруженные в настоящей работе (см. рисунок), необходимо учитывать при эксплуатации термоэлектрических преобразователей, они могут проявиться и в других СИП.

С п и с о к л и т е р а т у р ы

- [1] Горбачев В.В. Полупроводниковые соединения A_2B^{VI}
М.: Металлургия, 1980. 132 С.
- [2] Коржуев М.А., Лаптев А.В. // ФТТ. 1987.
Т. 29. № 9. С. 2646-2650.
- [3] Коржуев М.А., Абрикосов Н.Х., Кузнецова И.В. // Письма в ЖТФ. 1987. Т. 13. № 1. С. 9-14.
- [4] Коржуев М.А. // ФХОМ. 1989. № 2. С. 137-142.
- [5] Агранат Б.А., Башкиров В.И., Китайгородский Ю.И., Хавский Н.Н. Ультразвуковая технология. М.: Металлургия, 1974. 504 С.
- [6] Абрикосов Н.Х., Банкина В.Ф., Коржуев М.А., Кузнецова И.В. // ЖТФ. 1987. Т. 57. № 7. С. 1406-1409.
- [7] Сирота Н.Н., Коржуев М.А., Лобзов М.А., Абрикосов Н.Х., Банкина В.Ф. // ДАН СССР. 1985. Т. 281. № 1. С. 75-77.
- [8] Коржуев М.А., Лаптев А.В., Абрикосов Н.Х. // ФТТ. 1987. Т. 29. № 5. С. 1543-1546.

Поступило в Редакцию
10 мая 1989 г.