

УДК 541.135 : 621.315.592

ГРАВИТАЦИОННЫЙ ЭФФЕКТ В СУПЕРИОННОМ Cu_{2-x}Se

М. А. Коржуев

Исследован эффект перераспределения подвижной меди по образцу супернионного селенида меди Cu_{2-x}Se ($x=0.01$) в гравитационных полях g до $1.5 \cdot 10^4 g_0$ ($T=295 \text{ K}$). Показано, что величина гравитационного эффекта (ГЭ) составляет $\Delta x \approx 0.0001/\text{см}$ при $g=1 \cdot 10^4 g_0$, а его знак соответствует движению подвижной меди в направлении, противоположном действию силы тяжести, что объясняется вкладом пьезодиффузионного эффекта (ПДЭ) в измеряемое значение ГЭ.

Гравитационные эффекты (ГЭ), связанные с пространственным перераспределением ионов и появлением ЭДС под действием силы тяжести, в жидких электролитах известны давно.

Так, например, Р. А. Колли (1875 г.) наблюдал появление эдс ($\sim 20 \text{ мкВ}$) в электрохимической цепи, состоящей из двух ртутных электродов различной высоты ($\Delta h \sim 1 \text{ м}$), разделенных водным раствором $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ [1]; Р. Р. Рамзай (1902 г.) — ток \mathcal{J} в гальваническом элементе $\text{Zn}/10\%$ -ный водный раствор ZnSO_4/Zn с вертикально расположенными электродами ($\mathcal{J}_{\text{Zn}^{2+}} \uparrow \downarrow g$) [2].

В [3, 4] впервые обнаружен ГЭ в твердом электролите RbAg_4I_5 , обладающем супернионной проводимостью по ионам Ag^{1+} (удельные ионная и электронная проводимости при 300 K $\sigma_i \approx 0.25 \text{ См/см}$, $\sigma_e = 0$).

В гравитационном поле Земли (ускорение свободного падения $g = g_0 = 9.8 \text{ м/с}^2$) величина эффекта составляла $\sim 1 \text{ мкВ}$, а его знак соответствовал движению ионов Ag^{1+} относительно неподвижных атомов (каркаса) кристалла в направлении действия силы тяжести ($\mathcal{J}_{\text{Ag}^{1+}} \uparrow \uparrow g$) [3, 4].

Обнаруженный в [3, 4] ГЭ является «ионным» аналогом известного «электронного» эффекта Толмена—Стюарта—Барнета, связанного с появлением эдс в электронных проводниках, находящихся в неинерциальных системах отсчета [5].

Электрическое поле, связанное с неинерциальным движением электронов (ионов) в проводниках, имеет величину

$$E_{e(i)} = - \frac{m_{e(i)}}{e} g, \quad (1)$$

где $m_{e(i)}$ и e — массы и заряды электронов (ионов) [3-5].

Поскольку $|E_i/E_e| = m_i/m_e \sim 10^5$, ионный эффект неинерциальности (ИЭН) существенно превышает по абсолютной величине свой электронный аналог ($E_e = 5.5 \cdot 10^{-13} \text{ В/см}$ при $g = g_0$ [5]), что делает супернионные проводники удобными модельными объектами для исследования ГЭ в твердых телах [4].

В настоящей работе исследован ГЭ в нестехиометрическом селениде меди Cu_{2-x}Se ($x=0.01$), обладающем смешанной электронной (по «дыркам») и ионной (по меди) проводимостью ($\sigma_e \approx 100$, $\sigma_i \approx 600 \text{ См/см}$; температура супернионного фазового перехода $T_c = 413 \text{ K}$ [6]).

Из-за наличия электронной проводимости перераспределения подвижных ионов меди по образцам Cu_{2-x}Se под действием различного рода сил не вызывает появления деполаризующих электростатических полей, что ведет

к существенному возрастанию диффузионных эффектов по сравнению с суперионными проводниками с $\sigma_e=0$ [7, 8].

Так, например, значительную величину в образцах $\text{Cu}_{1.99}\text{Se}$ имеют пьезодиффузионный эффект (ПДЭ) ($\Delta x/\Delta \sigma=0.12 \text{ ГПа}^{-1}$ (300 К), движение меди из зоны сжатия в зону растяжения образца), термодиффузионный эффект (ТДЭ) ($\Delta x/\Delta T=0.0005 \text{ К}^{-1}$ (413 К), 0.00003 К^{-1} (300 К), движение меди из нагретой части образца в холодную), электродиффузионный эффект (ЭДЭ) ($\Delta x/\Delta E=0.12 \text{ В}^{-1}\cdot\text{см}$ (300 К), перенос меди от (+) к (-)) [7].

Приравнивая силы, действующие на ион Cu^{1+} при ЭДЭ со стороны электрического поля тока ($F_e=Ee_i$, где e_i — заряд иона) и в неинерциальной системе отсчета ($F=m_i g$), получаем оценку величины ИЭН в $\text{Cu}_{1.99}\text{Se}$ $\Delta x \approx 0.001$ для образца высотой $h=1 \text{ см}$ в гравитационном поле $g=10^4 g_0$ ($\mathcal{E}_{\text{Cu}} \uparrow \uparrow g$).

Экспериментальные исследования показали, однако, что ГЭ в Cu_{2-x}Se ($x=0.01$, $T=295 \text{ К}$) имеет на порядок меньшую величину $\Delta x=0.00010 \pm \pm 0.00002/\text{см}$ при $g=10^4 g_0$ и противоположный ИЭН знак ($\mathcal{E}_{\text{Cu}} \downarrow \uparrow g$), что объясняется вкладом ПДЭ в результирующее значение ГЭ.

1. Эксперимент

Сплав $\text{Cu}_{1.99}\text{Se}$ готовился из компонентов методом ампульного синтеза при 1473 К [6]. Образцы для исследований прессовали при комнатной температуре из порошков с фракцией 50—100 мкм под давлением 1 ГПа. ГЭ исследовали на цилиндрических образцах ($\varnothing 7 \text{ мм}$, $h=5 \text{ мм}$), ПДЭ — на прямоугольных образцах ($20 \times 6 \times 1 \text{ мм}$).

Поскольку характерное время установления равновесного распределения состава по образцу под действием внешней силы составляет $\sim 1 \text{ ч}$, а время последующей гомогенизации неоднородного образца — более 40 ч ($T=300 \text{ К}$) [7], процессы воздействия на образец и определение результирующего распределения состава разделяли во времени.

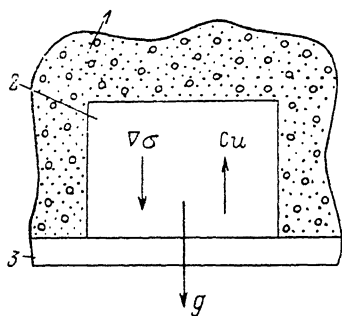


Рис. 1. Схема расположения образца Cu_{2-x}Se в центрифуге.

1 — пенопласт, 2 — образец, 3 — тефлон.

При исследовании ГЭ образцы центрифугировали в течение 1 ч в ультрацентрифуге T-24 «Janetzki» с ускорением $g=0 \div 1.5 \cdot 10^4 g_0$, при исследовании ПДЭ один из концов образца сжимали под нагрузкой $0 \div 0.0065 \text{ ГПа}$ [7].

Величину ускорения образца в центрифуге $g=(2\pi N)^2 R$ рассчитывали исходя из числа оборотов ротора $N=0 \div 300 \text{ с}^{-1}$ при величине расстояния центра тяжести образца от оси вращения $R=0.065 \text{ м}$. Для исключения влияния паразитных тепловых полей образец изолировали от ротора центрифуги материалами с низкой теплопроводностью (рис. 1).

Изменение состава на торцах образцов $\Delta x=x_0-x_{a(b)}$ определяли непосредственно после центрифугирования и сжатия образцов под давлением эдс \mathcal{E} ($295^\circ \pm 0.5 \text{ К}$) гальванического элемента $\text{Cu}_{1.99}\text{Se}$ / насыщенный водный раствор $\text{CuSO}_4/\text{Cu}_{2-x}\text{Se}$, электродами которого служили образец $\text{Cu}_{1.99}\text{Se}$, не подвергавшийся воздействию, и один из торцов образца, испытывавшего центрифугирование или сжатие.

Градуировочной кривой служила монотонно возрастающая зависимость эдс \mathcal{E} ($295 \pm 0.5 \text{ К}$) = $F(x)$ гальванического элемента Cu / насыщенный водный раствор $\text{CuSO}_4/\text{Cu}_{2-x}\text{Se}$, имевшая для сплава с $x=0.01$ угловой коэффициент наклона $\Delta \mathcal{E}/\Delta x=6 \text{ В}$.

Перед проведением измерений образцы выдерживались в электролите в течение 7—10 мин, после чего амплитуда временных флуктуаций напряжения гальванического элемента обычно не превышала 10 мкВ, что позволяло определять изменение состава образцов Cu_{2-x}Se ($x=0.01$) с точностью не хуже $\Delta x = \pm 0.00001$ (вольтметр Ш-68002).

С помощью использованной методики найдено, что точность определения исходного состава сплава по составу шихты составляет $x = 0.0100 \pm \pm 0.0005$; различные образцы, использованные для измерений, различались по составу на величину $\Delta x \approx 0.0004$; различие составов на торцах одного и того же образца после гомогенизации 50 ч при 300 К не превышает $\Delta x \approx 0.00001$. Было проведено 6 измерений ГЭ на 4 образцах при различных значениях g .

2. Экспериментальные результаты и их обсуждение

На рис. 2, 3 приведена зависимость изменения состава на торцах образцов $\text{Cu}_{1.99}\text{Se}$ $\Delta x = x_b - x_a$ от величины ускорения образцов в центрифуге. Видно, что ГЭ в образцах $\text{Cu}_{1.99}\text{Se}$ возрастает по линейному закону с ростом g ; максимальная наблюдавшаяся величина ГЭ составляла $\Delta x = = 0.00007 \pm 0.00001$ при $g = 1.5 \cdot 10^4 g_0$.

Знак ГЭ (рис. 2, 3) в $\text{Cu}_{1.99}\text{Se}$ соответствовал перераспределению подвижных ионов меди в образце в направлении, противоположном действию силы тяжести ($\mathcal{J}_{\text{Cu}} \uparrow \downarrow g$) (рис. 1).

Из выражения (1) и условия $m_e \ll m_{\text{Cu}^{++}}$ следует, что наличие подсистемы свободных дырок не могло изменить знака ГЭ в Cu_{2-x}Se . Поэтому было предположено, что ИЭН в $\text{Cu}_{1.99}\text{Se}$ подавляется ПДЭ, который возникает из-за появления градиента напряжений $\nabla \sigma$ по высоте h образца в гравитационном поле (рис. 1). В результате ГЭ является разностным эффектом

$$\Delta x_{\text{ГЭ}} = \Delta x_{\text{ПДЭ}} - \Delta x_{\text{ИЭН}}. \quad (2)$$

Для проверки указанного предположения был исследован ПДЭ в об-

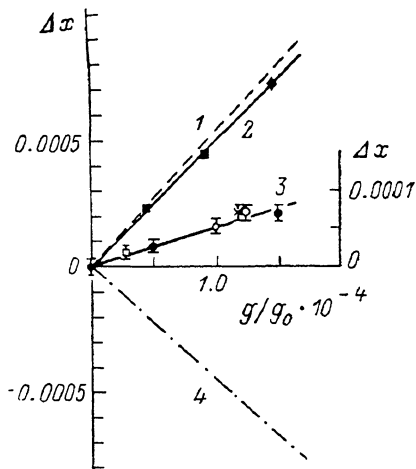


Рис. 2. Изменение состава на торцах образцов Cu_{2-x}Se ($x=0.01$, \varnothing 7 мм, $h=5$ мм, $m=1.8$ г) $\Delta x = x_b - x_a$ в зависимости от ускорения g в центрифуге за счет различных эффектов.

1, 2 — ПДЭ; 3 — ГЭ; 4 — ИЭН. 1 — данные [7]; 2, 3 — эксперимент; 4 — расчет. Различными знаками показаны данные для разных образцов.

разцах $\text{Cu}_{1.99}\text{Se}$ при значениях разности напряжений на торцах $\Delta \sigma = = \sigma_b - \sigma_a = mg/s$ (где s — площадь торца цилиндрического образца), возникающих при исследовании ГЭ.

Полученные значения $\Delta x_{\text{ПДЭ}}$ ($\Delta x/\Delta \sigma = 0.11 \text{ ГПа}^{-1}$) (рис. 2, 2) находились в согласии с данными [7], откуда из соотношения (2) была рассчитана величина $\Delta x_{\text{ИЭН}}$ в исследованном образце $\text{Cu}_{1.99}\text{Se}$ (рис. 2, 4), которая находилась в согласии с проведенными выше оценками величины ИЭН в материале.

Отсюда можно заключить, что наблюдавшийся в образце $\text{Cu}_{1.99}\text{Se}$ ГЭ действительно является разностью двух эффектов, возникающих в гравитационном поле — ПДЭ и ИЭН, причем знак ГЭ соответствует знаку доминирующего эффекта (ПДЭ).

Заметим, что, согласно проведенной оценке, ПДЭ вносит вклад в ГЭ и в образцах RbAg_4I_6 [3, 4], уменьшая измеренные значения ИЭН в 2—3 раза, не изменяя, однако, его знака.

Поскольку ПДЭ определяется массой образца m , а ИЭН только массой подвижных ионов m_i , разные знаки ГЭ в образцах $\text{Cu}_{1.99}\text{Se}$ и RbAg_4I_5 можно связать с различной величиной отношения m_i/m в $\text{Cu}_{1.99}\text{Se}$ ($\ll 0.3$ при 300 К, подвижна лишь часть из $(1-x)$ слабо связанных с кристаллической решеткой ионов меди [6]) и в RbAg_4I_5 (~ 0.37 при 300 К, подвижны все 4 иона серебра [9]). Важную роль при этом может играть также нестехиометрическая природа Cu_{2-x}Se [6], дающая дополнительную степень свободы для «самоорганизации» образца в гравитационном поле.

Действительно, при ГЭ в Cu_{2-x}Se (рис. 1) в результате изменения состава x по высоте (невозможного в стехиометрическом соединении RbAg_4I_5) происходит дополнительное уменьшение потенциальной энергии образца из-за уменьшения размеров его нижней части с ростом x [10] при сохранении общей массы кристалла неизменной.

С ростом температуры $T \geq T_c$ число подвижных ионов меди и ПДЭ в Cu_{2-x}Se возрастает [6, 7], что может изменить величину ГЭ. К сожалению, измерения ГЭ в образцах Cu_{2-x}Se при повышенной температуре оказались практически невозможными из-за влияния ТДЭ [7].

Таким образом, в настоящей работе показано, что перераспределение подвижной меди в образцах суперионного Cu_{2-x}Se ($x=0.01$) под действием силы тяжести происходит в направлении $\mathcal{J}_{\text{Cu}} \uparrow \downarrow g$. Обнаруженный ГЭ является разностью ПДЭ и ИЭН, имеет величину $\Delta x = 0.00010 \pm 0.00002$ при высоте образца $h=1$ см в гравитационном поле $g=10^4 g_0$, что соответствует изменению концентрации подвижной меди (а также носителей тока p) на торцах образца $\sim \pm 10^{17} \text{ см}^{-3}$.

Поскольку концентрация дырок в образцах Cu_{2-x}Se обычно составляет $p=10^{20} \div 10^{21} \text{ см}^{-3}$ [6], ГЭ можно не учитывать при проведении физических измерений на образцах стандартных размеров (1–10 см) в гравитационном поле Земли ($g=g_0$).

С другой стороны, ГЭ может оказаться существенным в геологических объектах (s $h \geq 1$ км), где может приводить к переносу меди по направлению к поверхности Земли (по крайней мере при температуре $T < T_c$ и в дополнении к возможному действию ТДЭ) в минералах халькогенидов меди (берцелианите $\text{Cu}_{1.8+1.85}\text{Se}$, вейсците $\text{Cu}_{1.7+1.8}\text{Te}$ и других [10]).

Благодарю В. Ф. Банкину за помощь в работе.

Л и т е р а т у р а

- [1] Дамаскин Б. Б., Петрий О. А. Электрохимия. М.: Высшая школа, 1987. 296 с.
- [2] Леблан М. Руководство по электрохимии. М.; Л.: ГНТИ, 1931. 328 с.
- [3] Компан М. Е. Письма в ЖЭТФ, 1983, т. 37, № 6, с. 275–278.
- [4] Компан М. Е., Стельмах Н. М. Письма в ЖТФ, 1983, т. 9, № 7, с. 418–421.
- [5] Цидильковский И. М. УФН, 1975, т. 115, № 2, с. 324–331.
- [6] Абрикосов Н. Х., Банкина В. Ф., Коржухов М. А. и др. ФТТ, 1983, т. 25, № 10, с. 2911–2916.
- [7] Коржухов М. А., Лаптев А. В. ФТТ, 1987, т. 29, № 9, с. 2646–2650.
- [8] Гербштейн Ю. М., Никулин Е. И., Чудновский Ф. А. ФТТ, 1983, т. 25, № 4, с. 1148–1151.
- [9] Физика суперионных проводников / Под ред. М. Б. Саламона. Рига: Зинатне, 1982. 315 с.
- [10] Горбачев В. В. Полупроводниковые соединения $\text{A}_2\text{B}_2\text{VI}$. М.: Металлургия, 1980. 132 с.

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

Поступило в Редакцию
3 марта 1988 г.