

УДК 621.315.592 : 541.135

## СМЕШАННАЯ ПРОВОДИМОСТЬ И СВЕРХБЫСТРАЯ ХИМИЧЕСКАЯ ДИФФУЗИЯ В СУПЕРИОННОМ $\text{Cu}_{2-x}\text{Se}$

М. А. Коржуев

В интервале температур 300—700 К и составов  $x=4 \cdot 10^{-4} \div 0.23$  исследованы дырочная  $\sigma_p$  и ионная  $\sigma_i$  проводимости, коэффициенты химической диффузии  $\bar{D}$  и самодиффузии подвижных ионов меди  $D_i$  в сплавах селенида меди  $\text{Cu}_{2-x}\text{Se}$  (температура суперинионного перехода  $T_c=291 \div 413$  К). Показано, что аномально большие для твердых тел значения параметра  $\bar{D} \sim 10^{-2}$  см<sup>2</sup>/с в  $\text{Cu}_{2-x}\text{Se}$  достигаются при «обычных» значениях коэффициента самодиффузии подвижной меди в образцах  $D_i \sim 10^{-4}$  см<sup>2</sup>/с за счет биполярного эффекта — ускорения ионов меди более подвижными дырками при их совместной диффузии в материале.

Известно, что диффузионные процессы в жидкостях (характерные значения коэффициентов диффузии  $D \sim 10^{-5}$  см<sup>2</sup>/с) и газах ( $D \sim 1$  см<sup>2</sup>/с) обычно идут значительно быстрее, чем в твердых телах ( $D \sim 10^{-6} \div 10^{-14}$  см<sup>2</sup>/с при  $T \ll T_m$ , где  $T_m$  — температура плавления материала) [1].

Исключением являются суперинионные проводники (СИП) (твердые электролиты), некоторые диффузионные процессы в которых характеризуются коэффициентами диффузии  $D \sim 10^{-5}$  см<sup>2</sup>/с и более. Рекордные для твердых тел значения коэффициентов химической диффузии  $\bar{D} \sim 10^{-3} \div 10^{-1}$  см<sup>2</sup>/с, описывающих процессы гомогенизации образцов, наблюдали в нестехиометрических самолегирующихся СИП группы  $A_{2-x}^I B^{VI}$  ( $A=\text{Ag}, \text{Cu}$ ;  $B=\text{S}, \text{Se}, \text{Te}$ ), обладающих смешанной электронной (дырочной) и ионной (по  $\text{Ag}, \text{Cu}$ ) проводимостью [2-9].

Гомогенизация сплавов  $A_{2-x}^I B^{VI}$  сопровождается биполярной диффузией подвижных ионов и электронов (дырок), причем из-за большей подвижности последних в образцах возникает внутреннее электрическое поле, ускоряющее движение ионов и замедляющее движение электронов (дырок) [3, 10]. При этом в суперинионной фазе ( $T > T_c$ , где  $T_c$  — температура суперинионного перехода) в зависимости от степени отклонения от стехиометрии  $x$  эффект ускорения движения ионов может достигать огромной величины  $\bar{D} \sim 10^2 \div 10^3 D_i$  и более, где  $D_i$  — коэффициент самодиффузии иона в образце в отсутствие электронов (дырок) [3-8].

Определяющую роль электронной подсистемы и внутренних электрических полей в диффузионных процессах в СИП группы  $A_{2-x}^I B^{VI}$  подтверждают опыты по гомогенизации образцов селенида меди  $\text{Cu}_{2-x}\text{Se}$ , неоднородно легированных электроактивными добавками [11].

Отсюда следует необходимость совместного анализа поведения коэффициентов химической диффузии  $\bar{D}$ , самодиффузии подвижных ионов  $D_i$ , электронной  $\sigma_{e(p)}$  и ионной  $\sigma_i$  проводимости, подвижности электронов (дырок)  $\mu_{e(p)}$  и ионов  $\mu_i$  при интерпретации диффузионных явлений в СИП группы  $A_{2-x}^I B^{VI}$ .

Между тем в настоящее время ни на одном из материалов группы  $A_{2-x}^I B^{VI}$  не проведены подробные исследования совместного поведения параметров  $\bar{D}$ ,  $D_i$ ,  $\sigma_{e(p)}$ ,  $\sigma_i$ ,  $\mu_{e(p)}$  и  $\mu_i$ , в особенности в наиболее интересном районе  $T \sim T_c$ .

Целью настоящей работы было провести подобные исследования для селенида меди  $\text{Cu}_{2-x}\text{Se}$ , испытывающего переход в суперионную  $\beta$ -фазу как при увеличении температуры ( $T_c = 291 \div 413$  К), так и при увеличении степени отклонения от стехиометрии в образцах ( $T = 300$  К) [12]



## 1. Эксперимент

Исследования проводили на металлокерамических образцах  $\text{Cu}_{2-x}\text{Se}$  ( $x = 4 \cdot 10^{-4} \div 0.23$ ) со средним размером кристаллического зерна  $\sim 100$  мкм. Состав образцов контролировали по эдс  $E(x)$  электрохимической ячейки  $\text{Cu}_{2-x}\text{Se}/aq \cdot \text{CuSO}_4/\text{Cu}$  ( $T = 300$  К) [13].

Ионную проводимость  $\sigma_i^{300}$  К измеряли четырехзондовым методом на постоянном токе плотностью  $I \sim 50$  мкА/см<sup>2</sup> вольтметром Ш-68002-01 ( $R_{\text{вх}} > 100$  МОм) [13, 14]. При измерениях медные электроды отделяли от образца ионными фильтрами (пористый материал, смоченный насыщенным водным раствором медного купороса  $aq \cdot \text{CuSO}_4$ ) и определяли изменение

напряжения на потенциальных зондах  $\Delta V \approx IL/\sigma_i$  после пропускания через образец тока в течение 2–3 ч [14]. Размеры образцов составляли  $l \sim 14$  мм,  $\phi \sim 8$  мм, расстояние между зондами  $L \sim 10$  мм,  $\Delta V \sim 1 \div 10$  мВ.

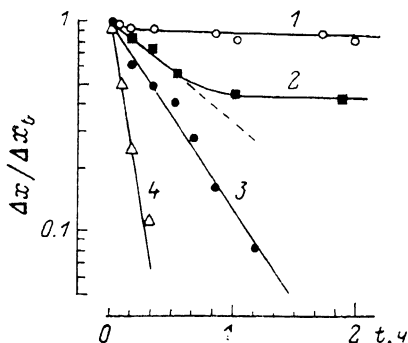


Рис. 1. Кривые гомогенизации образцов  $\text{Cu}_{2-x}\text{Se}$  длиной  $l = 6$  мм с исходным линейным распределением состава по длине.  $x = 0.15$  (1), 0.01 (2, 4), 0.23 (3).  $T = 300$  (1–3) и 394 К (4).

Дырочную проводимость  $\sigma_p$  измеряли на переменном токе (10 мА) частотой 120 Гц с помощью потенциометра К-509 ( $T = 300 \div 700$  К).

Коэффициент химической диффузии  $\tilde{D}$  определяли методом гомогенизации образцов с исходным неоднородным линейным распределением состава по длине ( $l = 6 \div 14$  мм) при фиксированной температуре ( $T = 300 \div 550$  К), достигаемой быстрым ступенчатым нагревом. Для расчетов  $\tilde{D}$  использовали формулу Вейсса [14]

$$\Delta x(t) = \Delta x(t=0) \frac{8}{\pi^2} \exp\left(-\frac{\pi^2 \tilde{D} t}{l^2}\right), \quad (2)$$

где  $\Delta x(t)$  и  $\Delta x(t=0)$  — разность составов на торцах образцов в момент времени  $t$  и до начала гомогенизации.

Значения  $\Delta x(t=0) = 0.001 \div 0.03$  для сплавов с  $x = 0.003 \div 0.23$  задавали с помощью термодиффузионного эффекта при 500 К в течение 10 мин с последующей закалкой образцов в воду. Величину  $\Delta x(t)$  измеряли методом микротермоэдс при 300 К [9].

При 300 К полную гомогенизацию образцов наблюдали только в  $\beta$ -фазе (рис. 1, 3); образцы, лежащие по составу в двухфазной области ( $\alpha + \beta$ ), практически не гомогенизовались вообще (рис. 1, 1), образцы с  $x \leq 0.05$  ( $\alpha$ -фаза) гомогенизовались лишь частично (рис. 1, 2) и только с ростом температуры — полностью (рис. 1, 4) в согласии с [9].

При частичной гомогенизации образцов для расчетов  $\tilde{D}$  использовали формулу (3), полученную из (2)

$$\tilde{D} \approx 0.48 (l^2/\pi^2 t_{0.5}), \quad (3)$$

где  $t_{0.5}$  — время, требующееся для уменьшения  $\Delta x(t=0)$  в два раза, находили экстраполяцией (штрихи на рис. 1).

Точность измерений составляла  $\sigma_p \sim \pm 2\%$ ,  $\sigma_i \sim \pm 50\%$ ,  $\bar{D} \sim \pm 15\%$  при 300 К,  $\sim \pm 50\%$  при 550 К.

## 2. Экспериментальные результаты и их обсуждение

На рис. 2 показаны концентрационные зависимости параметров  $\sigma_p$  (1, 2),  $\sigma_i$  (3, 4, 7),  $\bar{D}$  (8, 9, 12) сплавов  $\text{Cu}_{2-x}\text{Se}$  ( $x=4 \cdot 10^{-4} \div 0.23$ ) при температуре 300 К  $\leq T_c$  и 673 К  $> T_c$ .

Различия в концентрационных интервалах исследованных характеристик сплавов  $\text{Cu}_{2-x}\text{Se}$  при 300 и 673 К связаны с различной протяженностью областей гомогенности  $\alpha$ - ( $x=10^{-4} \div 0.05$ ) и  $\beta$ -фаз ( $x=2.5 \cdot 10^{-3} \div 0.35$ ) при указанных температурах [12, 13, 15-18].

Зависимости  $\sigma_p, i, \bar{D}=f(x)$  были монотонными при 673 К ( $\beta$ -фаза) (кривые 2, 3, 8, 9 на рис. 2), а при 300 К имели особенности, связанные с фазовым переходом (1) в  $\text{Cu}_{2-x}\text{Se}$  [12]. Отметим практическое постоянство  $\sigma_i^{300\text{K}} \sim 0.005 \text{ См/см}$  в интервале составов  $x=4 \cdot 10^{-4} \div 0.01$  и рост  $\sigma_i^{300\text{K}}$

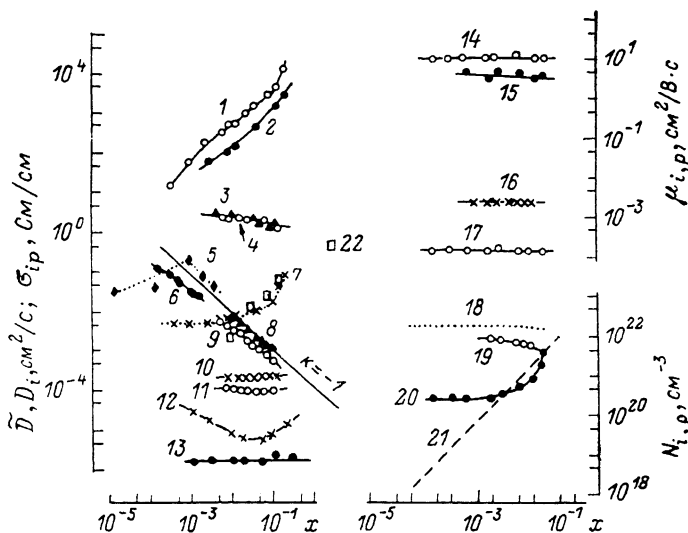


Рис. 2. Концентрационные зависимости дырочной  $\sigma_p$  (1, 2) и ионной  $\sigma_i$  (3, 4, 7, 22) проводимости, коэффициентов химической диффузии  $D_i$  (5, 6, 8, 9, 12) и самодиффузии подвижных ионов  $D$ ; (10, 11, 13), подвижности дырок  $\mu_p$  (14, 15) и ионов меди  $\mu_i$  (16, 17), концентрации дырок  $p$  (21) и ионов меди  $N_i$  (18-20) в  $\text{Cu}_{2-x}\text{Se}$ ,  $\text{Ag}_{2-x}\text{Te}$  (6) и  $(\text{Ag}_{0.95}\text{Cu}_{0.05})_{2-x}\text{Se}$  (5).

$T$ , К: 1, 7, 12-14, 17, 20, 21 - 300; 2, 3-5, 8-11, 15, 16, 18, 19 - 673; 6 - 573. 3, 8, 9, 16 - [7, 8]; 4 - [4]; 5 - [9]; 6 - [1]; 2, 2 - [24]. 4, 9, 11, 16, 19 - монокристаллы.

при переходе к  $\beta$ -фазе ( $x \rightarrow 0.23$ ; кривая 7), а также минимум  $\bar{D}^{300\text{K}}$  при  $x=0.015 \div 0.05$  (кривая 12), впервые обнаруженные в настоящей работе.

При всех  $x$  и  $T$  дырочная проводимость в  $\text{Cu}_{2-x}\text{Se}$  существенно превышает ионную:  $\sigma_p/\sigma_i \sim 30 \div 2000$  при 673 К,  $\sim 1300 \div 7 \cdot 10^4$  при 300 К в согласии с [17] (кривые 1, 2, 3, 7 на рис. 2).

Экстраполяция кривых 2, 3 (рис. 2) в область малых  $x$  (673 К) показывает, что при  $x < 1 \cdot 10^{-4}$  в сплавах  $\text{Cu}_{2-x}\text{Se}$  может выполняться соотношение  $\sigma_i > \sigma_p$ ; к сожалению, твердые растворы указанных составов являются термодинамически неустойчивыми [13, 18].

Потоки подвижных ионов меди  $j_i$  и дырок  $j_p$  в образце даются выражениями [16, 19]

$$j_i = -D_i \frac{dN_i}{dl} - \frac{\sigma_i}{e} \frac{d\varphi}{dl}, \quad (4)$$

$$j_p = -D_p \frac{dp}{dl} - \frac{\sigma_p}{e} \frac{d\varphi}{dl}, \quad (5)$$

где  $e$  — заряд дырки и иона;  $p$  и  $N_i$ ,  $D_p$  и  $D_i$  — соответствующие концентрации и коэффициенты диффузии частиц;  $\varphi$  — электростатический потенциал.

Исключая  $d\varphi/dl$  из (4) и (5) при условии отсутствия электрического тока ( $ej_p = -ej_i$ ) и используя соотношение  $dp/dl = -dN_i/dl$ , следующее из механизма самолегирования материала [12, 20], получаем, что при биполярной диффузии

$$j_i = -j_p = \bar{D} \frac{dp}{dl} = -\bar{D} \frac{dN_i}{dl}, \quad (6)$$

где

$$\bar{D} = \frac{\sigma_p D_i + \sigma_i D_p}{\sigma_p + \sigma_i} = \frac{D_p D_i}{N_i D_i + p D_p k} (N_i + pk) \quad (7)$$

— химический коэффициент диффузии ионов меди и дырок,  $k = d \ln p/d\eta$ ,  $\sigma_p = ep\mu_p$ ,  $\sigma_i = eN_i\mu_i$  и использованы соотношения Эйнштейна для дырок  $\mu_p = D_p (e/k_0 T f) k$  (с учетом фермиевского вырождения) (здесь  $\eta = E_F/k_0 T$ ,  $E_F$  — энергия Ферми дырок,  $k_0$  — постоянная Больцмана) и для ионов  $\mu_i = D_i (e/k_0 T f)$  (классическая статистика) [19]; фактор корреляции диффузии  $f$  полагали равным 1.

При условии  $\sigma_p \gg \sigma_i$  выражение (7) упрощается до

$$\bar{D} \simeq D_i (N_i/pk + 1) \quad (8)$$

при  $N_i = (N_0/V_m) (1-x)$  (модель Ральфса; кривая 18 на рис. 2),  $p = (N_0/V_m)x \simeq 1.98 \cdot 10^{22} x$  (кривая 21) (здесь  $N_0$  — число Авогадро,  $V_m$  — молярный объем) [12] и невырожденной статистики дырок ( $k=1$ ) до

$$\bar{D} \simeq D_i/x, \quad (9)$$

при  $\sigma_p \ll \sigma_i$  — до  $\bar{D} \simeq D_p$ .

Из рис. 2 видно, что соотношение (9) качественно описывает зависимости  $\bar{D}(x)$  сплавов  $A_{2-x}^I B^{VI}$  (кривые 5, 6, 8, 9), несмотря на то что некоторые из сплавов находятся в состоянии сильного фермиевского вырождения (для  $\text{Cu}_{2-x}\text{Se}$   $\eta^{300 \text{ K}} (\eta^{673 \text{ K}}) = 3.0 (1.3) \div 46$  (20) при  $x=0.01 \div 0.23$  [20]).

В случае сильного фермиевского вырождения ( $\eta > 10$ ) и стандартной зоны  $k=3/2 \eta$  [19]. Однако, поскольку зонная структура  $\text{Cu}_{2-x}\text{Se}$  отлична от стандартной, величину  $k$  определяли из эмпирической зависимости  $E_F(p)$  [20] ( $k^{300 \text{ K}} (\eta^{673 \text{ K}}) = 0.6 (1.0), 0.3 (0.7), 0.13 (0.3)$  при  $x=0.01, 0.1, 0.23$  соответственно).

Концентрацию подвижных ионов меди в  $\text{Cu}_{2-x}\text{Se}$  находили из соотношений

$$\sigma_i = e\mu_i N_i = e^2 D_i N_i / k_0 T. \quad (10)$$

В предположении, что отклонение от стехиометрии в образцах связано только с уменьшением числа подвижных ионов меди ( $N_i = (m-x) N_0/V_m$ , где  $m=0 \div 1$ ), а подвижность ионов  $\mu_i$  не зависит от  $x$  [4], по угловому наклону концентрационной зависимости  $\sigma_i(x)$  монокристаллов при 673 К [7] ( $d\sigma_i/dx = -e\mu_i N_0/V_m$ ) определяли  $\mu_i^{673 \text{ K}} (x=0) = 0.0022 \text{ см}^2/\text{В} \cdot \text{с}$ , а затем и  $N_i^{673 \text{ K}}(x)$  (кривая 19 на рис. 2). Экстраполируя кривую 19 к  $x=0.23$  ( $\beta$ -фаза) и полагая, что число подвижных ионов меди в  $\beta$ -фазе слабо зависит от температуры, получили  $N_i^{300 \text{ K}}(x=0.23) = 4 \cdot 10^{21} \text{ см}^{-3}$ ,  $\mu_i^{300 \text{ K}}(x=0.23) = 1.2 \cdot 10^{-4} \text{ см}^2/\text{В} \cdot \text{с}$ , а затем и  $N_i^{300 \text{ K}}(x)$  (кривая 20).

Исходя из значений  $\bar{D}$  (кривые 8, 9, 12 на рис. 2), по формуле (8) определяли величины  $D_i^{300 \text{ K}} (\eta^{673 \text{ K}})$  (кривые 10, 11, 13), которые удовлетворительно согласовались со значениями  $\mu_i^{300 \text{ K}} (\eta^{673 \text{ K}})$  (кривые 16, 17) в рамках соотношений Эйнштейна и использованных выше предположений.

Соотношение  $D_i, \mu_i(x) - \text{const}$  (кривые 10, 11, 13, 17 на рис. 2) соответствует преобладающему междоузельному механизму диффузии в  $\text{Cu}_{2-x}\text{Se}$ , свойственному СИП [16, 21]; некоторое различие в параметрах  $D_i$  монокристаллов и поликристаллов (кривые 10, 11) может быть связано с вкладом диффузии по границам кристаллических зерен в последних [7, 8, 22, 23].

Согласно рис. 2, число подвижных ионов меди в  $\beta\text{-Cu}_{2-x}\text{Se}$  приблизительно в 3 раза меньше числа ионов, возбужденных в междоузлия в результате фазового перехода (кривые 18, 19) (для поликристаллов [4] в  $\sim 4$  раза). В низкотемпературной  $\alpha$ -фазе (300 К,  $x < 0.05$ )  $N_i \approx 2.5 \times 10^{20} \text{ см}^{-3} \gg p$ , откуда из соотношения  $N_i = N_{i0} \exp(-E/k_0T)$  (здесь  $N_{i0} = (1-x)N_0/V_m$ ) определяем энергию активации образования подвиж-

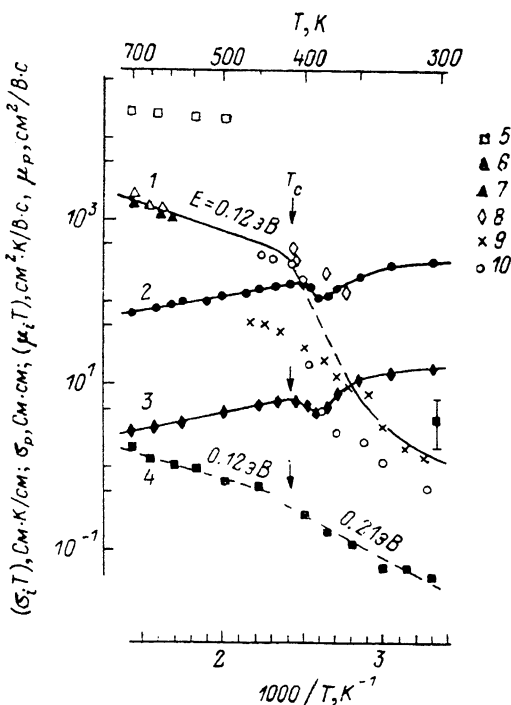


Рис. 3. Температурные зависимости ионной  $\sigma_i T$  (1) и дырочной  $\sigma_p$  (2) проводимости, подвижности дырок  $\mu_p$  (3) и ионов меди  $\mu_i T$  (4) сплава  $\text{Cu}_{1.99}\text{Se}$ .

5 — [23], 6 — [7], 7 — [4], 8 — [18], 9 — [24], 10 — [17].

ного иона меди в  $\alpha\text{-Cu}_{2-x}\text{Se}$   $E \approx 0.11$  эВ, которая несколько превышает энергию активации образования дефекта Френкеля  $E \approx 0.07$  эВ [12].

Для  $\text{Cu}_{2-x}\text{Se}$  справедливо соотношение  $\bar{D}/D_i \sim N_i/p$  (8), поэтому коэффициент химической диффузии  $\bar{D}$  может достигать значительных значений ( $\sim 10^{-2} \text{ см}^2/\text{с}$ ) при больших  $N_i$  ( $\beta$ -фаза) и малых  $x$  (кривые 8, 9 на рис. 2). Максимальные значения  $\bar{D} \approx D_p \sim 0.2 \text{ см}^2/\text{с}$  для  $\text{Cu}_{2-x}\text{Se}$ , однако, недостижимы ( $x > 0.005$  при 673 К) [13] и наблюдались в ряде солей серебра (кривые 5, 6) [3, 5, 6].

С увеличением отношения  $N_i/p$  при  $x < 0.01$  и  $x \rightarrow 0.23$  (переход в  $\beta$ -фазу) (кривые 20, 21 на рис. 2) связано существование минимума  $\bar{D}(x)$  при 300 К (кривая 12), при этом постоянство  $N_i(x)$  (кривая 20) объясняет постоянство  $\sigma_i^{300 \text{ К}}$  при  $x \leq 0.01$  (кривая 7).

Отношение подвижности дырок  $\mu_p = R^{300 \text{ К}}/\sigma_p$  (здесь  $R^{300 \text{ К}}$  — коэффициент Холла) к подвижности ионов меди  $\mu_i$  в  $\text{Cu}_{2-x}\text{Se}$  составляло  $\sim 10^3 \div \sim 10^5$  (кривые 14—17)

На рис. 3, 4 показано изменение параметров  $\sigma_{i,p}$ ,  $\mu_{i,p}$ ,  $N_i$ ,  $\bar{D}$  и  $D_i$  одного из образцов  $\text{Cu}_{2-x}\text{Se}$  с  $x=0.01$  при переходе в суперионную  $\beta$ -фазу.

При расчетах зависимости  $N_i(T)$  (рис. 4, 2) использовали значения  $N_i^{300\text{ K}}$  ( $673\text{ K}$ ) (рис. 2), а в промежуточном интервале температур полагали  $\Delta N_i \sim \nu$ , где  $\nu = \left( \int_{T < T_c}^T C_p dT \right) / Q$  — термическая степень,  $Q$  — теплота фазового перехода,  $C_p$  — теплоемкость (аномальная часть) (рис. 4, 1) [12].

Зависимость  $\sigma_i(T)$  (рис. 3, 1) строили по литературным данным [4, 7, 17, 18, 24], существенно отличающимся друг от друга (точки 5—10); значения  $\sigma_i^{300\text{ K}}$ , полученные в настоящей работе, были близки к данным [24] (рис. 2, 3).

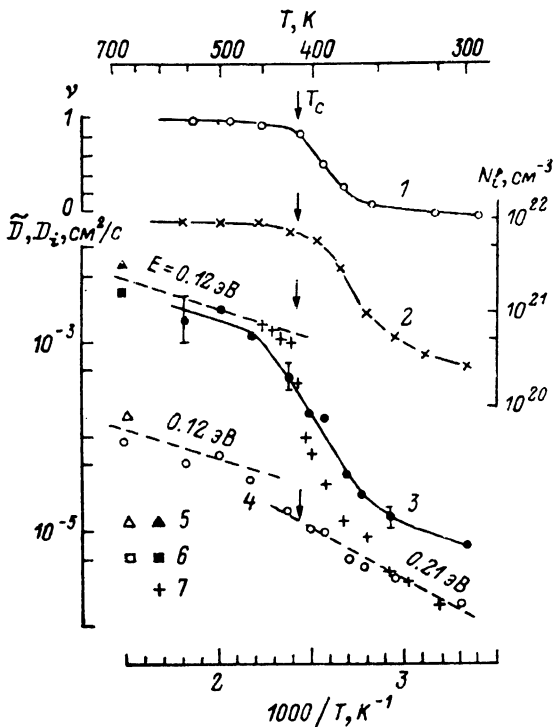


Рис. 4. Температурные зависимости термической степени  $\nu$  фазового превращения  $\alpha-\beta$  (1) [12], концентрации подвижных ионов меди  $N_i$  (2), коэффициента химической диффузии  $\bar{D}$  (3) и самодиффузии ионов меди  $D_i$  (4) сплава  $\text{Cu}_{1.99}\text{Se}$ .

5 — поликристалл, 6 — монокристалл [8], 7 — поликристалл [17].

Отметим anomальное поведение всех исследованных характеристик (рис. 3, 4) вблизи  $T_c$ . С ростом температуры величины  $\sigma_p$  и  $\mu_p$  убывали (рис. 3, 2, 3), а величины  $A = (\sigma_i T)$ ,  $(\mu_i T)$ ,  $\bar{D}$  и  $D_i$  возрастали по активационному закону ( $A = A_0 \exp(-E/k_0 T)$ ) с энергией активации  $E^\beta \approx 0.12 \pm 0.02$  эВ,  $\bar{D}_0^\beta \approx 2 \cdot 10^{-2}$   $\text{cm}^2/\text{c}$ ,  $D_{i0}^\beta \approx 1 \cdot 10^{-3}$   $\text{cm}^2/\text{c}$  ( $T > T_c$ ) ( $E^\beta = 0.14$  эВ по [4], 0.13 эВ [по [7] и  $E^\alpha \approx 0.21 \pm 0.02$  эВ (для  $(\mu_i T)$  и  $D_i$ ),  $D_{i0}^\alpha \approx 5 \cdot 10^{-3}$   $\text{cm}^2/\text{c}$  ( $T_c < T$ ) (кривые 1, 4 на рис. 3 и кривые 3, 4 на рис. 4).

Для параметров  $(\sigma_i T)$  и  $\bar{D}$  ( $T < T_c$ ) наблюдали более сложные законы изменения (кривая 1 на рис. 3 и кривая 3 на рис. 4), связанные с ростом концентрации подвижных ионов меди  $N_i$  с температурой (рис. 4, 2), хотя в литературе были сделаны попытки описать указанные зависимости и активационным законом ( $E = 0.41$  эВ [18], 0.29 эВ [17]).

Найденные значения  $E^\beta$  представляют собой энергию активации миграции подвижного иона меди, а  $E^\alpha$  — сумму энергий активации миграции и

энергии активации образования подвижного иона меди ( $\sim 0.11$  эВ по сделанным выше оценкам) [7] и имеют достаточно малые значения, характерные для СИП [21, 25].

В то же время величины  $D_{i0}^{\alpha, \beta}$  в  $\text{Cu}_{2-x}\text{Se}$  имеют обычные для твердых тел значения  $D_0 \sim \omega d^2 \sim 10^{-8}$  см<sup>2</sup>/с, где  $\omega \simeq 10^{13}$  с<sup>-1</sup> — характеристическая частота тепловых колебаний,  $d \simeq 10^{-8}$  см — межатомное расстояние [21].

Таким образом, за аномально большие значения коэффициентов химической диффузии  $\tilde{D}$  в сплавах типа  $\text{Cu}_{2-x}\text{Se}$  (рис. 2, 4) ответственны относительно малые значения энергий активации диффузии  $E^{\alpha, \beta}$ , свойственные СИП, и биполярный эффект, реализующийся в материале при относительно больших значениях параметра  $(N_i/p)$ , который определяется механизмами суперионного фазового перехода и самолегирования материала [12, 20]. При этом в результате взаимодействия электронной и ионной подсистем свободная диффузия ионов меди при гомогенизации образцов фактически сводится к электродиффузии [11, 26].

В сплавах  $\text{Cu}_{2-x}\text{Se}$   $\tau_p \gg \tau_i$  (рис. 2, 3), поэтому кинетические коэффициенты сплавов: электропроводность  $\sigma = \tau_i + \tau_p \simeq \tau_p$ , термоэдс  $\alpha = (\alpha_i \tau_i + \alpha_p \tau_p) / \sigma \simeq \alpha_p$ , коэффициент Холла  $R = (R_i \tau_i^2 + R_p \tau_p^2) / \tau_p^2 \simeq R_p$  выражаются через свои дырочные составляющие.

Отличительной чертой настоящей работы, касающейся оценки диффузионных параметров сплавов  $\text{Cu}_{2-x}\text{Se}$  (рис. 2—4), был учет фермиевского вырождения дырок ( $k \neq 1$ ) и температурной зависимости концентрации подвижных ионов меди вблизи  $T_c$ ; определение параметров  $\mu_i$  и  $D_i$  производилось в расчете на один подвижный ион меди.

Дальнейшее уточнение диффузионных параметров  $\text{Cu}_{2-x}\text{Se}$  может быть сделано при проведении аналогичных исследований на монокристаллических образцах.

Благодарю В. Ф. Банкину за выращенные и предоставленные для измерений образцы.

#### Список литературы

- [1] Таблицы физических величин. Справочник / Под ред. И. К. Кикоина. М.: Атомиздат, 1976. 1006 с.
- [2] Якшибаев Р. А., Балапанов М. Х. // ФТТ. 1987. Т. 29. № 9. С. 2819—2821.
- [3] Wagner C. // J. Chem. Phys. 1953. V. 21. N 10. P. 1819—1827.
- [4] Якшибаев Р. А., Конев В. Н., Балапанов М. Х. // ФТТ. 1984. Т. 26. № 12. С. 3641—3643.
- [5] Якшибаев Р. А., Чеботин В. Н., Балапанов М. Х. // Электрохимия. 1987. Т. 23. № 1. С. 148—151.
- [6] Якшибаев Р. А., Балапанов М. Х., Акманова Г. Р. // Тез. докл. IX Всес. конф. по физической химии и электрохимии ионных расплавов и твердых электролитов. Т. III. Ч. I. Свердловск, 1987. С. 259—260.
- [7] Горбунов В. А. // Автореф. канд. дис. Свердловск, 1986.
- [8] Конев В. Н., Горбунов В. А., Фоменков С. А. // Химия твердого тела (Свердловск). 1986. № 9. С. 19—24.
- [9] Коржуев М. А., Лаптев А. В., Абрикосов Н. Х. // ФТТ. 1987. Т. 29. № 5. С. 1543—1546.
- [10] Brebrick R. F. // J. Appl. Phys. 1959. V. 30. N 6. P. 811—815.
- [11] Коржуев М. А., Банкина В. Ф., Абрикосов Н. Х. // ФХОМ. 1987. № 5. С. 132—136.
- [12] Абрикосов Н. Х., Банкина В. Ф., Коржуев М. А., Деменский Г. К. // ФТТ. 1983. Т. 25. № 10. С. 2911—2916.
- [13] Lorenz G., Wagner C. // J. Chem. Phys. 1957. V. 26. N 6. P. 1607—1608.
- [14] Weiss K. // Ber. Bunsenges Phys. Chem. 1969. Bd 73. N 4. S. 334—348.
- [15] Yokota I., Miyatani S. // Sol. St. Ionics. 1981. V. 314. P. 17—21.
- [16] Kröger Ф. Химия несовершенных кристаллов. М.: Мир, 1969. 654 с.
- [17] Horvatić M., Vičić Z. // Sol. St. Ionics. 1984. V. 13. N 2. P. 117—125.
- [18] Ishikawa T., Miyatani S. // J. Phys. Soc. Jap. 1977. V. 42. N 1. P. 159—167.
- [19] Бонч-Бруевич В. Л., Калашников С. Г. Физика полупроводников. М.: Наука, 1977. 672 с.
- [20] Коржуев М. А., Лаптев А. В. // ФТП. 1986. Т. 20. № 5. С. 828—833.
- [21] Манинг Дж. Кинетика диффузии атомов в кристаллах. М.: Мир, 1971. 278 с.

- [22] Инглизян П. Н., Иорга Т. П., Чженкели Н. С. // Изв. АН СССР, неорг. матер. 1984. Т. 20. № 10. С. 1763—1765.
- [23] Чатов В. А., Иорга Т. П., Инглизян П. Н. // ФТП. 1980. Т. 14, № 4. С. 807—809.
- [24] Takahashi T., Yamamoto O., Matsuyama F., Noda Y. // J. Sol. St. Chem. 1976. V. 16. N 1. P. 35—39.
- [25] Конев В. Н., Чеботин В. Н., Фоменков С. А. // Изв. АН СССР, неорг. матер. 1985. Т. 21. № 2. С. 205—209.
- [26] Коржуев М. А. // ФТТ. 1988. Т. 30. № 3. С. 690—695.

Институт металлургии АН СССР  
Москва

Поступило в Редакцию  
6 марта 1989 г.

