

## 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  $\text{Cu}_{2-x}\text{Se}$ .

Эффект Дюфура, обратный термодиффузионному эффекту Соре, заключается в возникновении теплового потока  $J_q$  и градиента температур  $\nabla T$  в процессе взаимной диффузии компонентов бинарной системы под действием градиента концентрации одного из компонентов  $\nabla C_1$  [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  $\kappa$  — теплопроводность,  $T$  — средняя абсолютная температура,  $\mu_{11}^C = (\delta \mu_1 / \delta C_1)_T$ ,  $\mu_1$  — химический потенциал первого компонента,  $D''$ ,  $D'$  и  $D$  — коэффициенты Дюфура, Соре и взаимной диффузии,  $\rho_1$  и  $\rho$  — 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  $\Delta T$  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  $\Delta T$  достигают нескольких градусов, в жидкостях  $\Delta T$  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  $\text{Cu}_{2-x}\text{Se}$  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  $\text{Cu}_{2-x}\text{Se}$

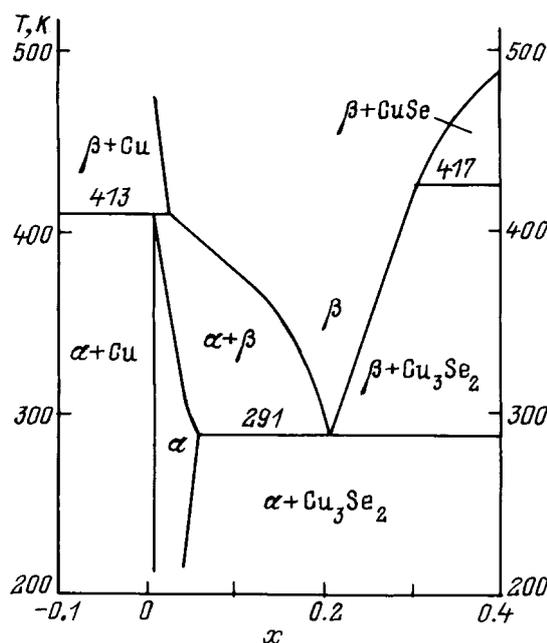


Рис. 1. Часть  $T-x$ -диаграммы состояния системы  $\text{Cu}-\text{Se}$  вблизи соединения  $\text{Cu}_{2-x}\text{Se}$ . Полиморфные модификации:  $\alpha$  —  $\text{Sm}$ ,  $\beta$  —  $F43m$  [10].

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

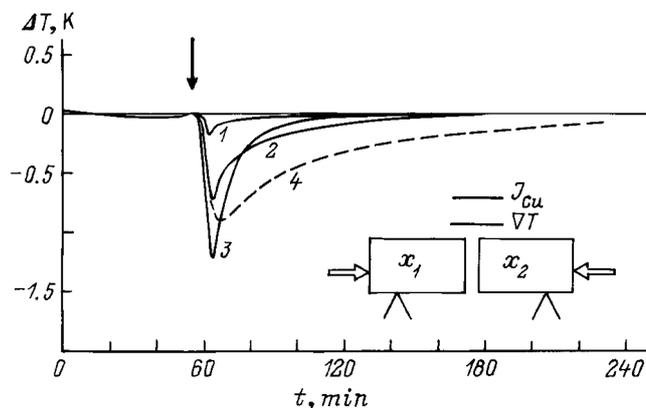
Поликристаллические сплавы  $\text{Cu}_{2-x}\text{Se}$  различного состава ( $x = 0.01-0.1$ ) получались методом ампульного синтеза [10]. Для измерений использовались образцы цилиндрической формы (диаметр составлял 6 мм,  $h = 16$  мм) различного состава ( $x_1 < x_2$ ). Составы образцов ( $x_1 = 0.01$  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  $\Delta T$  (рис. 2). Образцы выдерживались в термостате ( $\pm 0.01$  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  $\alpha$  [13]. Гомогенизация сопровождалась эффектом Дюфура — изменением температуры различных частей составного образца. Возникающие перепады температуры Дюфура  $\Delta T$  фиксировались с помощью самописца Н-309 (чувствительность) составляла  $25 \mu\text{V/cm}$ ), контролируемого цифровым вольтметром Ш-301 (чувствительность —  $0.1 \mu\text{V}$ ). Измерения проводились в интервале температур  $T = 300-430$  К, охватывающем области существования низкотемпературной  $\alpha$ - и высокотемпературной  $\beta$ -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  $\Delta T$  (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 ( $\nabla T \parallel J_{\text{Cu}}$ ,  $J_{\text{Cu}}$  — поток подвижной меди в образце).

Из рис. 2 видно, что при комнатной температуре эффект Дюфура в образцах  $\text{Cu}_{2-x}\text{Se}$  достаточно мал ( $\Delta T$  до 0.2 К) (кривая 1), с ростом температуры эффект увеличивается, достигая максимальной величины ( $\Delta T$



**Рис. 2.** Разность температур Дюфура  $\Delta T$  (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  $\beta$ -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 ( $\Delta T$  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 ( $\Delta T$  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  $\Delta T$  вдоль образца.

Наблюдавшийся рост величины  $\Delta T$  при этом (кривая 4 на рис. 2) можно связать с увеличением действующего перепада концентрации по образцу  $\Delta x$  до  $\sim 0.3$ , 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  $\text{Cu}_{2-x}\text{Se}$  обнаружен эффект Дюфура (рис. 2), наблюдавшийся ранее только в газообразных и жидких системах [1,2]. Относительно большая величина эффекта Дюфура в  $\text{Cu}_{2-x}\text{Se}$  (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  $\Delta x$  и концентрации подвижной меди  $\Delta C_{\text{Cu}}$  в образцах, достигнутыми в работе благодаря широкой области гомогенности соединения (рис. 1); 3) высокими значениями  $\mu_{11}^C$  и низкими значениями теплопроводности  $\kappa = 4.2 \cdot 10^{-3} \text{ J}/(\text{cm} \cdot \text{s} \cdot \text{K})$  по этой причине  $\text{Cu}_{2-x}\text{Se}$  имеет высокую термоэлектрическую эффективность  $Z = \alpha^2/\delta\kappa$ ,  $\delta$  — электропроводность).

Большая величина  $\mu_{11}^C = (\delta\mu_1/\delta C_1)_T$  связана с зависимостью свободной энергии нестехиометрического  $\text{Cu}_{2-x}\text{Se}$  от состава  $x$ . Действительно, стандартная теплота образования соединения составляет  $\Delta H_f^0(298.15) = -65.5 \text{ kJ/mol}$  для  $x = 0$  и  $-416.4 \text{ kJ/mol}$  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).