

А. И. АНДРИЕВСКИЙ, В. И. ВОЛОЩЕНКО и М. Т. МИЩЕНКО

ОБ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ ЗАКИСИ МЕДИ

(Представлено академиком А. Ф. Иоффе 26 III 1953)

Основными элементами поликристаллической структуры меднозакисного слоя являются кристаллические зерна, межкристаллические прослойки, приконтактный слой, отделяющий закись меди от материнской меди, и поверхностный слой Cu_2O .

Поскольку строение, а также химический состав этих элементов неодинаковы, можно предполагать, что и электрические свойства их, в частности электропроводность, тоже будут различны.

В связи с этим нами была поставлена задача — исследовать роль отдельных элементов структуры меднозакисного слоя (зерен, прослоек, приконтактного слоя) в его общей электропроводности.

Для изучения данного вопроса готовились образцы закиси меди с неодинаковыми размерами кристаллических зерен. Это может быть достигнуто разными способами: изменением температуры окислительной атмосферы, вариацией времени окисления, применением медных пластин различной начальной толщины и т. д. Действительно, чем выше температура термической печи, тем реакция окисления проходит более интенсивно и, при всех остальных одинаковых условиях, структура слоя получается более крупнозернистой. Увеличивая время пребывания образца в окислительной среде, мы также увеличиваем размеры отдельных монокристалликов.

Наконец, если взять медные пластинки различной начальной толщины и выдержать их в окислительной атмосфере при одной и той же температуре в течение одного и того же промежутка времени, достаточного, чтобы наиболее толстая пластинка проокислилась насквозь, то оказывается, что образец обладает тем более крупнозернистой структурой, чем больше была толщина медной пластинки, т. е. чем большее количество металла вступило в реакцию.

На рис. 1 представлен график зависимости числа n кристаллических зерен Cu_2O в поле зрения микроскопа* от времени выдержки образца в печи, из которого легко видеть, что чем больше время окисления, тем крупнее монокристаллики. При этом оказалось, что после окисления медной пластинки с двух сторон насквозь дополнительное время пребывания

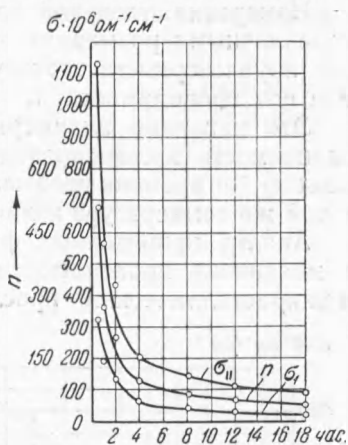


Рис. 1

* Увеличение микроскопа во всех случаях было одинаковым.

образца в печи при температуре окисления приводит к дальнейшему укрупнению зерен Cu_2O вплоть до сращивания обоих слоев и образования сквозных монокристалликов, проходящих через всю толщину образца.

В табл. 1 приведены данные о числе зерен закиси меди в поле зрения микроскопа у образцов, полученных при разных температурах, показывающие, что чем выше температура окисления, тем более крупнокристаллической получается структура. (Начальная толщина медной пластинки $d = 0,25$ мм, время окисления $t = 8$ час.).

Таблица 1

Т-ра окисления в °	950	1000	1050
Число зерен в поле зрения микроскопа	202	81	52

Из табл. 2, где показано изменение числа зерен в поле зрения микроскопа с изменением начальной толщины медной пластинки, видно, что чем больше начальная толщина пластинки, тем крупнее зерна при всех остальных одинаковых условиях. (Температура окисления $T = 1000^\circ$, время окисления $t = 8$ час.)

Таблица 2

Начальн. толщина медной пластинки в мм	0,25	0,50	0,75	1
Число зерен в поле зрения микроскопа	65	40	34	25

Измерения удельной электропроводности вдоль и поперек образцов с различными размерами кристаллических зерен показали, что чем более крупнозерниста структура меднозакисного слоя, тем меньше значение его проводимости σ .

Это наглядно иллюстрируется графиками рис. 1, где представлена зависимость электропроводности закиси меди вдоль слоя $\sigma_{||}$ и поперек слоя σ_{\perp} от времени пребывания образца в окислительной среде при одной и той же температуре и начальной толщине медных пластинок.

Анализ приведенных фактов позволяет сделать предположение, что в механизме проводимости слоя Cu_2O значительная роль принадлежит межкристаллическим прослойкам. Действительно, чем крупнее зерна, тем меньше общая площадь прослоек и тем меньше величина удельной электропроводности.

Различие в значениях $\sigma_{||}$ и σ_{\perp} может быть объяснено влиянием приконтактного слоя, который содержит в себе химические примеси материнской меди. Эти химические примеси, как показали наши исследования, не распределяются равномерно по всему слою закиси меди, а сосредоточиваются основной своей массой на границе между материнской медью и закисью меди.

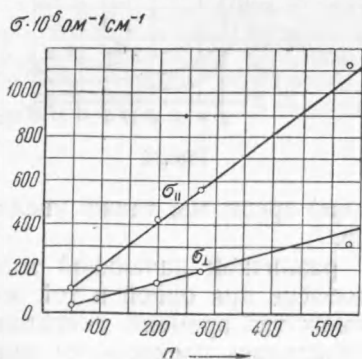


Рис. 2

Когда медная пластинка, окисляемая с двух сторон, прокисляется насквозь и оба противоположных слоя Cu_2O приходят в соприкосновение, то два приконтактных слоя сливаются в один общий слой, расположенный внутри образца и содержащий в себе основную массу химических примесей материнской меди. Электропроводность этого слоя, согласно нашим измерениям, почти на два порядка больше электропроводности основной части закиси меди. Это значит, что, измеряя электропроводность вдоль образца, мы этот приконтактный слой включаем

параллельно остальной части закиси меди и тем самым, несмотря на его малую толщину, несколько увеличиваем σ_{\parallel} по отношению к электропроводности поперек образца σ_{\perp} , когда приконтактный слой, будучи включен последовательно, по существу не оказывает влияния на общую проводимость в этом направлении.

Не исключена возможность, что на величину электропроводности вдоль слоя σ_{\parallel} влияет также наружный поверхностный слой закиси меди, который в этом случае тоже включается параллельно.

Непосредственное сопоставление величины удельной электропроводности с числом кристаллических зерен n на единицу поверхности образца, в пределах небольших колебаний в 5—10%, приводит к зависимости

$$\frac{\sigma}{n} = \alpha,$$

где α — постоянная величина. Графически эта зависимость изображена на рис. 2.

Измерения показали, что, независимо от того, каким способом вызывается рост кристаллических зерен закиси меди: продолжительностью окисления, высокой температурой окислительной атмосферы, увеличенной толщиной медной пластинки или же все факторы действуют одновременно, — величина удельной электропроводности меднозакисного слоя пропорциональна числу зерен n на единице поверхности образца.

Таким образом, из вышеизложенного вытекает, что при рассмотрении электрических свойств меднозакисных полупроводников нельзя пренебрегать влиянием на эти свойства отдельных элементов поликристаллической структуры слоя Cu_2O .

Львовский политехнический институт

Поступило
20 II 1953