

Работа выполнена в Башкирском государственном университете

На правах рукописи

Научный консультант – доктор физико-математических наук,
профессор Якшибаев Р.А.

Официальные оппоненты: доктор физико-математических наук,
профессор Бабушкин А.Н.

доктор физико-математических наук,
профессор Бурмистров В.А.

доктор физико-математических наук,
старший научный сотрудник Лачинов А.Н.

АЛЬМУХАМЕТОВ РАФАИЛ ФАЗЫЛЬЯНОВИЧ

**СТРУКТУРНЫЕ И КРИСТАЛЛОХИМИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ
БЫСТРОГО ИОННОГО ПЕРЕНОСА В ТВЕРДЫХ ЭЛЕКТРОЛИТАХ**

Ведущая организация: Южно-Уральский государственный
университет

Специальность 01.04.07 – физика конденсированного состояния

Защита состоится 16 июня 2006 года в 15⁰⁰ часов на заседании
диссертационного совета Д 002.099.01 по присуждению ученой степени
доктора физико-математических наук в Институте физики молекул и
кристаллов Уфимского научного центра РАН по адресу: 450075, г. Уфа, пр.
Октября, 151.

Автореферат

диссертации на соискание ученой степени
доктора физико-математических наук

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке Института
физики молекул и кристаллов Уфимского научного центра РАН.

Автореферат разослан «_____» _____ 2006 г.

Уфа-2006

Ученый секретарь
диссертационного совета Д 002.099.01

Ломакин Г.С.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Явление быстрого ионного переноса в твердых телах представляет фундаментальный интерес. Это связано с необычностью самого явления и недостаточной разработанностью многих теоретических положений. Современное состояние исследований в этой области можно охарактеризовать как систематизацию имеющихся экспериментальных результатов и разработку различных модельных представлений быстрого ионного переноса в твердых телах. Изучение механизмов данного явления усложняется одновременным действием множества факторов. Установлено, что параметры быстрого ионного переноса определяются как размерами и зарядом подвижного иона, так и особенностями кристаллической структуры, наличием связанных пор, дефектов, посторонних фаз и т.д. На величину ионной проводимости влияет также микроструктура образцов. Однако систематические исследования роли различных факторов проведены недостаточно.

Практический интерес к данному явлению связан с тем, что материалы с высокой ионной проводимостью благодаря их необычным свойствам являются перспективными для использования в качестве функциональных элементов различных электрохимических устройств. Применение этих материалов позволяет повысить удельную емкость источников тока и уменьшить их габариты, повысить чувствительность датчиков, улучшить эффективность использования топлива и т.д.

Цель и задачи исследований. Цель работы заключалась в изучении закономерностей ионного транспорта в твердых электролитах с различной структурой, выявление взаимосвязи между параметрами ионного переноса, структурой и составом соединений, разработка модельных представлений ионного переноса в исследуемых соединениях. Для выполнения поставленной цели решались следующие задачи:

1. Оработка технологии синтеза и синтез новых слоистых твердых электролитов в системах $\text{CuCrX}_2\text{-CuTiX}_2$, $\text{CuCrX}_2\text{-CuVX}_2$, $\text{CuCrX}_2\text{-CuMnX}_2$, YNbM_2 ($X=\text{S, Se; Y}=\text{Cu, Ag}$) с быстрой проводимостью по катионам меди и серебра. Изучение фазовых соотношений в квазибинарных разрезах и особенностей кристаллической структуры. Изучение ионной и электронной проводимости и процессов сопряженной диффузии ионов и электронов. Изучение состояния окисления подвижных ионов и ионов переходного металла.

2. Оработка технологии синтеза и синтез электрохимическим методом новых квазиодномерных твердых электролитов $\text{Y}_x\text{Nb}_3\text{Se}_4$ ($Y=\text{H, Cu}$) с быстрой проводимостью по катионам меди и водорода. Изучение фазовых соотношений в исследуемых системах, кристаллической структуры и процессов ионного и электронного переноса.

3. Исследование фазовых и структурных превращений в твердых электролитах систем $\text{CuCrX}_2\text{-CuTiX}_2$, $\text{CuCrX}_2\text{-CuVX}_2$, $\text{CuCrX}_2\text{-CuMnX}_2$, YNbM_2 ($X=\text{S, Se; Y}=\text{Cu, Ag}$), $\text{Y}_x\text{Nb}_3\text{Se}_4$ ($Y=\text{H, Cu}$), AgI , CuBr методом электрохимической ячейки.

4. Исследование и обобщение закономерностей ионного транспорта в твердых электролитах с различной структурой в зависимости от размеров и заряда подвижного иона, размеров каналов проводимости, энергии связи подвижного иона с кристаллической решеткой, микроструктуры образцов;

Объекты и методы исследований. В качестве объектов исследований были выбраны твердые растворы со слоистой структурой в системах $\text{CuCrX}_2\text{-CuTiX}_2$, $\text{CuCrX}_2\text{-CuVX}_2$, $\text{CuCrX}_2\text{-CuMnX}_2$, YNbM_2 ($X=\text{S, Se; Y}=\text{Cu, Ag}$), квазиодномерные соединения $\text{Y}_x\text{Nb}_3\text{Se}_4$ ($Y=\text{H, Cu}$), твердые электролиты AgI , CuBr , твердые электролиты на основе $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ с проводимостью по различным катионам одновалентных металлов, твердые электролиты на основе ZrO_2 и CeO_2 , другие твердые электролиты с кислородной проводимостью, твердые электролиты $\text{Na}_5\text{RSi}_4\text{O}_{12}$ с каркасной структурой с Na^+ -катионной проводимостью, ряд твердых электролитов со структурой перовскита и флюорита, другие твердые электролиты с проводимостью по катионам одновалентных металлов (LiCoO_2 , LiLnSiO_4 , CuXTe ($X=\text{Cl, Br, I}$) и др.). Для проведения исследований использовали комплекс экспериментальных методов, включающих рентгенографические, электрофизические, электрохимические, гравиметрические, пикнометрические и расчетные методы, позволяющие с высокой точностью интерпретировать полученные результаты.

Научная новизна. В работе получены следующие результаты, которые представляют научную новизну:

1. Оработана технология синтеза и синтезированы новые твердые электролиты со слоистой структурой в системах $\text{CuCrX}_2\text{-CuTiX}_2$, $\text{CuCrX}_2\text{-CuVX}_2$, $\text{CuCrX}_2\text{-CuMnX}_2$, YNbM_2 ($X=\text{S, Se; Y}=\text{Cu, Ag}$) с быстрой проводимостью по катионам меди и серебра. Исследованы фазовые соотношения в квазибинарных разрезах, определены области существования твердых растворов и их структура. Изучены явления ионного и электронного переноса и процессы сопряженной диффузии ионов и электронов. Исследованы состояния окисления подвижных ионов и ионов переходного металла в зависимости от состава образцов и температуры. Методом электрохимической ячейки изучены фазовые и структурные превращения.

2. Оработана технология синтеза и синтезированы электрохимическим методом новые твердые электролиты с квазиодномерной структурой $\text{Y}_x\text{Nb}_3\text{Se}_4$ ($Y=\text{H, Cu}$) с быстрой проводимостью по катионам меди и водорода. Изучены фазовые соотношения в исследуемой системе, определена кристаллическая структура твердых растворов и области их существования. Исследованы процессы ионного и электронного переноса. Методом электрохимической

ячейки изучены структурные и фазовые превращения в твердых электролитах $Y_xNb_3Se_4$ ($Y=H, Cu$), AgI и $CuBr$.

3. Установлены закономерности, связывающие параметры ионного переноса твердых электролитов с размерами и зарядом подвижного иона, размерами каналов проводимости, энергией связи подвижного иона с кристаллической решеткой и энергией связи между ионами жесткого остова. Показано, что в твердых электролитах, в которых подвижные ионы связаны с кристаллической решеткой преимущественно ионной связью, параметры ионного переноса в основном определяются их энергией связи. В твердых электролитах с преимущественно ковалентной связью ионов проводимости параметры ионного переноса определяются преимущественно размерами подвижного иона и каналов быстрой диффузии.

Установлено, что с увеличением энергии связи между атомами неподвижного каркаса подвижность ионов проводимости возрастает.

Научная и практическая значимость работы состоит в том, что полученные результаты представляют интерес для разработки фундаментальных положений теории быстрого ионного переноса в твердых телах. Результаты исследований позволяют вести целенаправленный поиск новых твердых электролитов с заданными физико-химическими свойствами. Отработанная технология может быть использована для синтеза слоистых и квазиодномерных соединений. Синтезированные образцы могут быть использованы в качестве электродных материалов различных электрохимических устройств.

На защиту выносятся:

1. Результаты комплексных исследований фазовых соотношений, кристаллической структуры, процессов ионного и электронного переноса, сопряженной диффузии ионов и электронов, зарядового состояния ионов в твердых электролитах со слоистой структурой в системах $CuCrX_2-CuTiX_2$, $CuCrX_2-CuVX_2$, $CuCrX_2-CuMnX_2, YNbM_2$ ($X=S, Se$; $Y=Cu, Ag$) и их интерпретация.
2. Результаты исследований фазовых соотношений, кристаллической структуры, процессов ионного и электронного переноса в новых твердых электролитах с квазиодномерной структурой $Y_xNb_3Se_4$ ($Y=H, Cu$), их интерпретация и обоснование.
3. Результаты электрохимических исследований твердых растворов на основе систем $CuCrX_2-CuTiX_2$, $CuCrX_2-CuVX_2$, $CuCrX_2-CuMnX_2, YNbM_2$ ($X=S, Se$; $Y=Cu, Ag$), $Y_xNb_3Se_4$ ($Y=H, Cu$), AgI , $CuBr$ их интерпретация и обоснование.
4. Установленные закономерности, связывающие параметры ионного переноса с размерами и зарядом подвижного иона, размерами каналов проводимости, энергией связи подвижного иона и энергией связи между

ионами жесткого остова для твердых электролитов с различным характером связи.

Вклад соискателя. Автором диссертации сформулирована концепция научного направления исследований, проведена систематизация имеющихся данных, выявлены общие закономерности и выбраны объекты исследований. Диссертант является автором моделей и механизмов, разработанных для обоснования полученных результатов. Диссертантом разработаны компьютерные программы для проведения структурных, магнитных, электрохимических и других исследований. Основные экспериментальные и расчетные результаты получены соискателем лично.

Апробация результатов. Основные результаты работы докладывались на Республиканской науч. техн. конф. "Технология формирования изделий из порошков", г.Уфа, 1985), на IV Всесоюз. конф. по химии твердого тела (Свердловск, 1985), на 6-ой Международ. конф. по ионике твердого тела (Гармиш ФРГ, 1987), на Международной конф. "Эксперимат-87" (Бордо Франция, 1988), на конференции молодых ученых (Уфа, 1987, 1989), на Уральской конференции по высокотемпературной физической химии и электрохимии (Свердловск, 1989), на 7-й Международной конф. по суперионным проводникам (1989, Япония), на XV Конгрессе по кристаллографии (Bordau, 1990), на науч. конф. "Физические проблемы научно-технического прогресса" (Уфа, 1990), на X Международной конференции по твердым электролитам (1995, Singapore), на конференциях по научно-техническим программам Госкомвуза России (Уфа, 1996, 1997, 1998), на Всероссийской конф. "Физика конденсированного состояния" (г.Стерлитамак, 1997), на юбилейной научной конференции молодых ученых «Молодые ученые Волго-Уральского региона на рубеже веков» (Уфа, 2001), Международном симпозиуме "Фазовые превращения в твердых растворах и сплавах" (г. Сочи, 2002 г.), на Втором семинаре СО РАН-УрО РАН "Новые неорганические материалы и химическая термодинамика" (г. Екатеринбург, 2002 г.), на Международной конференции "Физика электронных материалов" (г. Калуга, 2002 г.), на Международной научной конференции "Химия твердого тела и современные микро- и нанотехнологии" (г. Кисловодск, 2002 г.), научно-практической конференции "Физика в Башкортостане" (г. Уфа, 2001 г.), на 7 Международном симпозиуме "Порядок, беспорядок и свойства оксидов" (г. Сочи, 2004 г.), на Евро-Азиатском симпозиуме "Trends in magnetism", ESTMAG-2004 (Красноярск, 2004).

Публикации. Основное содержание диссертации отражено в печатных изданиях, включающих 33 статьи и 20 тезисов докладов научных конференций.

Объем и структура диссертации. Диссертация состоит из введения, VII глав, заключения и выводов, списка литературы из 262 наименований. Работа изложена на 213 страницах, включает 64 рисунков, 12 таблиц.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность темы, определены основные цели и задачи исследований, обоснован выбор объектов исследований, отражена новизна полученных результатов, их научная и практическая значимость, приведены основные положения, выносимые на защиту.

Первая глава посвящена анализу различных факторов, влияющих на ионную проводимость твердых электролитов. Параметры ионного переноса твердых электролитов определяются концентрацией подвижных ионов, их зарядом и размерами, количеством кристаллографических позиций, доступных подвижным ионам, соотношением размеров подвижных ионов и размеров каналов проводимости, энергией связи подвижного иона с кристаллической решеткой. В поликристаллах на параметры ионного переноса влияют также микроструктура образцов, распределение зерен по размерам, границы между кристаллитами, дефекты и поглотительные фазы. Ввиду большого количества одновременно влияющих факторов выделение вклада одного из них представляет определенные трудности.

Большинство известных твердых электролитов представляют собой поликристаллы, получаемые путем предварительного прессования и последующего отжига. Поэтому давление прессования также влияет на измеряемую величину ионной проводимости. Как правило, ионная проводимость поликристаллических образцов сначала растет с увеличением давления предварительного прессования, затем достигает постоянной величины. Наблюдаемая зависимость ионной проводимости поликристаллов от давления их прессования обусловлена изменением контактов между зернами и уплотнением образцов. Эти зависимости усложняются тем, что измеряемая величина ионной проводимости зависит от материала электродов. Влияние материала электродов на измеряемую проводимость обусловлено различным характером состояния границы электрод-образец. К настоящему времени эта область является малоизученной.

Обзор литературных данных показывает, что систематических исследований влияния микроструктуры образцов на ионную проводимость проведено крайне мало. Среди немногочисленных работ можно выделить работу [1], в которой методом сканирующей электронной микроскопии и дилатометрическим методом изучено влияние микроструктуры образцов $\text{Bi}_{0.85}\text{Pr}_{0.105}\text{V}_{0.045}\text{O}_{1.545}$ на ионную проводимость. Отжиг при температурах $T \approx 800^\circ\text{C}$ в основном ведет к спеканию кристаллитов и уплотнению образцов. На этой стадии зернограничное сопротивление образцов снижается. При температурах выше 800°C наблюдается рост зерен. В этой области сопротивление образцов незначительно уменьшается. Анализ результатов исследований цитируемой работы показывает, что корреляция между средним размером зерен твердых электролитов $\text{Bi}_{0.85}\text{Pr}_{0.105}\text{V}_{0.045}\text{O}_{1.545}$ и ионной проводимостью слабая.

Структура твердого электролита может быть представлена в виде жесткого каркаса, образованного неподвижными ионами, пространство между которыми занимают ионы проводимости. Междоузельные пустоты, образованные соседними ионами жесткого каркаса, соединяясь друг с другом, формируют сеть каналов и тоннелей, пронизывающих весь кристалл. Эти каналы служат путями для переноса ионов. Поэтому при прочих равных условиях энергия активации должна быть тем меньше, чем больше диаметр наиболее узкого места на пути движения иона. К настоящему времени экспериментальных исследований в этой области проведено крайне мало, а теоретические разработки отсутствуют вообще. Для многих моделей и теоретических подходов к этой проблеме характерно стремление связать подвижность с размерами иона и каналов движения [2-5].

Согласно классической модели (модель слабо связанного иона) ионная проводимость пропорциональна длине свободного пробега, следовательно, и межатомному расстоянию в кристалле.

Согласно статистической модели ионная проводимость выражается формулой [5]:

$$\sigma_i = \frac{v r_o^2 q^2 N[V]}{kT} \exp\left(-\frac{U}{kT}\right), \quad (1)$$

где N – концентрация подвижных ионов; $[V]$ – доля вакантных мест, доступных подвижным ионам; v – частота попыток перескоков, r_o – расстояние между соседними равновесными положениями иона, U – энергия активации. Из выражения (1) следует, что ионная проводимость квадратично растет с увеличением межатомного расстояния. Кроме этого необходимо учесть зависимость энергии активации от межатомного расстояния. К настоящему времени эта зависимость не изучена. Также не совсем ясен физический смысл частоты попыток перескоков, хотя её величину и оценивают как дебаевскую частоту колебаний ионов.

Заслуживает внимания модель, в которой рассмотрено движение иона по туннелям в структуре $\alpha\text{-AgI}$ [6]. Энергия взаимодействия иона складывается из кулоновской энергии, поляризационной энергии и энергии сил отталкивания:

$$E = \sum_a \frac{qq_a}{R_{ka}} - \frac{1}{2} \sum_a \frac{\alpha q}{R_{ka}^4} + \sum_a \beta_{ka} \exp\left(\frac{R_k + R_a - R_{ka}}{\rho}\right), \quad (2)$$

где q , q_a – заряд катиона и аниона, R_k , R_a – радиусы катиона и аниона, R_{ka} – расстояние между катионом и анионом, β_{ka} , ρ – эмпирические параметры, определяемые природой взаимодействующих ионов и типом кристаллической решетки, α – дипольная поляризуемость аниона жесткой решетки.

По утверждению авторов работы [6] для ионов с малыми радиусами преобладает в (2) поляризационная энергия и траектория катиона пролегает ближе к стенке туннеля, а для больших ионов – преобладает энергия

отталкивания и их траектория проходит ближе к центру тоннеля. В итоге минимальную энергию при движении имеют катионы промежуточного размера, для которых энергия поляризации и энергия отталкивания скомпенсированы. Однако из-за наличия большого количества подгоночных параметров в выражении для энергии иона и ряда неопределенностей, по-видимому, нельзя считать результаты расчетов строгими. Авторы вышеуказанной работы считают своим главным результатом то, что выражение (2) позволяет объяснить экстремальную зависимость энергии активации от размеров подвижного иона.

Изучая соединения с каркасной структурой Хонг пришел к выводу, что для высокой ионной проводимости необходимо, чтобы средний диаметр наиболее узких мест в канале продвижения катионов был не меньше удвоенной суммы ионных радиусов мигрирующего катиона и кислорода [7,8].

Однако, анализ результатов многочисленных экспериментальных исследований показывает, что проводимость является более сложной функцией от размеров подвижного иона и каналов движения. Ионная проводимость для одних твердых электролитов увеличивается с увеличением размеров каналов проводимости, для других – уменьшается, а для третьих зависимость проводимости от размеров каналов носит экстремальный характер.

Для объяснения уменьшения ионной проводимости с увеличением размеров элементарной ячейки разными авторами были выдвинуты различные предположения. Основные причины, приводящие к уменьшению подвижности ионов, сводились к следующим:

- блокировка каналов проводимости большими ионами;
- искажения кристаллической решетки при введении в решетку больших ионов;
- наличие некоторого эффекта «прилипания» для малых ионов.

Однако в последующем эти предположения не были систематически изучены структурными методами и не были подтверждены.

Эти противоречия результатов модельных и теоретических исследований с экспериментальными данными послужили, в частности, одним из мотивов наших исследований.

Вторая глава посвящена систематизации и исследованию влияния различных факторов на параметры ионного переноса в твердых электролитах.

На основе анализа и систематизации результатов многочисленных исследований различных твердых электролитов, на основе результатов собственных исследований нами были сделаны следующие предположения.

- При прочих равных условиях энергия активации является функцией некоторого размерного фактора R , определяемого соотношением размеров подвижного иона и размеров каналов проводимости, и энергии связи подвижного иона с ионом противоположного знака неподвижной решетки $E_a=f(R, E_{св})$.

- В твердых электролитах с преимущественно ионным характером связи ионов проводимости энергия активации должна определяться в основном энергией связи подвижного иона из-за дальнедействующего характера кулоновских сил, а в твердых электролитах с преимущественно ковалентной связью подвижных ионов – размерным фактором.

Влияние давления на подвижность ионов. Электроотрицательности (по Полингу) таллия Tl ($X_{Tl}=1.8$) и галогенов $X_{Cl}=3.0$, $X_{Br}=2.8$, $X_I=2.5$ отличаются меньше, чем электроотрицательности одновалентных металлов и галогенов. Поэтому в галогенидах таллия следует ожидать значительного влияния размерного фактора на параметры ионного переноса. Для подтверждения наших предположений нами были взяты результаты измерений ионной проводимости твердых электролитов $TlCl$, $TlBr$ и TlI из раб.[9]. Эти данные действительно показывают, что с увеличением всестороннего давления до $P \sim 1-2$ ГПа ионная проводимость образцов уменьшается, затем остается практически неизменной. Уменьшение ионной проводимости можно рассматривать как подтверждение влияния размеров каналов проводимости на подвижность и как проявление размерного фактора. Хотя методика исследований с применением высоких давлений и обеспечивает необходимую «чистоту» эксперимента, надежных результатов, полученных с применением этой методики, крайне мало. Это в частности объясняется трудностями измерений ионной проводимости при высоких давлениях, сложностью фазового состава образцов, влиянием состояния контактов и т.д.

Результаты исследований ионной проводимости Li^+ - и K^+ - бэта алюминатов под действием давления носят противоречивый характер [10]. Проводимость $Li-\beta-Al_2O_3$ уменьшается с увеличением давления, а $K-\beta-Al_2O_3$ – увеличивается. Кроме этого авторами вышеназванных работ в ходе исследований не были учтены такие факторы, как изменение фазового состава образцов в области высоких давлений, состояние измерительных электродов, изменение параметров электронной подсистемы. Учитывая перечисленные обстоятельства, по-видимому, к интерпретации полученных результатов следует подходить осторожно.

Таким образом, из имеющихся исследований по влиянию давления на ионную проводимость твердых тел трудно сделать каких-либо окончательных выводов.

Далее в работе приведены результаты исследований механизмов быстрого ионного переноса в твердых электролитах различной структуры методом изоморфного замещения. Изоморфно замещая одни ионы другими в твердых электролитах можно варьировать межатомные расстояния и размеры каналов проводимости. Однако изменение размеров каналов проводимости при этом сопровождается также и некоторыми изменениями состава твердого электролита, кристаллографического окружения подвижного иона и его энергии связи.

Твердые электролиты со структурой флюорита.

Твердые электролиты на основе CeO_2 .

Оксид церия CeO_2 имеет структуру флюорита CaF_2 . При замещении 4-х валентного церия Ce^{4+} 3-х валентными редкоземельными ионами Ln^{3+} для компенсации заряда в кислородной подрешетке образуются вакансии, по которым осуществляется перенос ионов кислорода. Чем больше размеры редкоземельного иона Ln^{3+} тем больше межатомные расстояния и тем больше

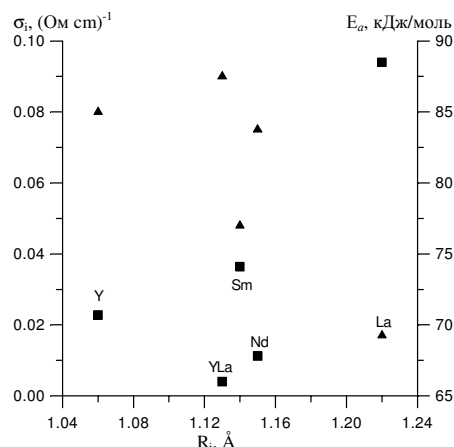


Рис.1 Зависимость ионной проводимости (треугольники) и энергии активации (квадраты) твердых электролитов $Ce_{0.8}Ln_{0.2}O_{1.9}$ от размеров редкоземельного иона Ln^{3+} .

активации – увеличивается (рис.1). Эта зависимость не может быть объяснена только влиянием на подвижность ионов кислорода размеров каналов проводимости.

Ионный радиус Y^{3+} (1.019 Å), более близок ионному радиусу Ce^{3+} (0.94 Å), чем радиус иона Sm^{3+} (1.079 Å). Поэтому в работе [11] предполагалось, что замещение Ce^{4+} ионами Y^{3+} является наиболее благоприятным для увеличения подвижности анионов кислорода из-за меньших локальных искажений кристаллической решетки. Однако, образцы CeO_2 , замещенные самарием показали проводимость выше, чем образцы, замещенные ионами Y^{3+} . Это свидетельствует о том, что напряжения в кристаллической решетке, возникающие вследствие искажений, не являются основным фактором, влияющим на подвижность ионов.

размеры свободного пространства в элементарной ячейке. Поэтому с увеличением размеров редкоземельного иона энергия активации должна уменьшаться.

В работе [11] синтезированы твердые электролиты на основе CeO_2 , в которых часть ионов Ce^{4+} замещена трехвалентными ионами $Ln^{3+}=Y^{3+}, La^{3+}, Sm^{3+}, Nd^{3+}$ с образованием твердых растворов $Ce_{0.8}Ln_{0.2}O_{1.9}$. Размеры элементарной ячейки твердых растворов линейно увеличиваются с увеличением радиуса редкоземельного иона. Результаты исследований показали, что с увеличением радиуса редкоземельного иона ионная проводимость падает, а энергия

активации увеличивается (рис.1). Эта зависимость не может быть объяснена только влиянием на подвижность ионов кислорода размеров каналов проводимости.

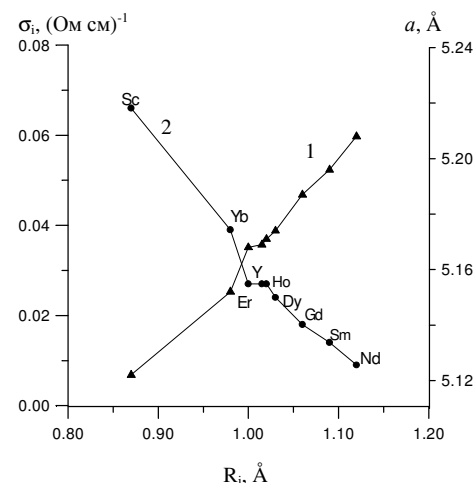


Рис.2 Зависимость параметра решетки (1) и ионной проводимости (2) твердых электролитов $Zr_{0.75}Ce_{0.08}M_{0.17}O_{1.92}$ от размеров редкоземельных ионов M^{3+}

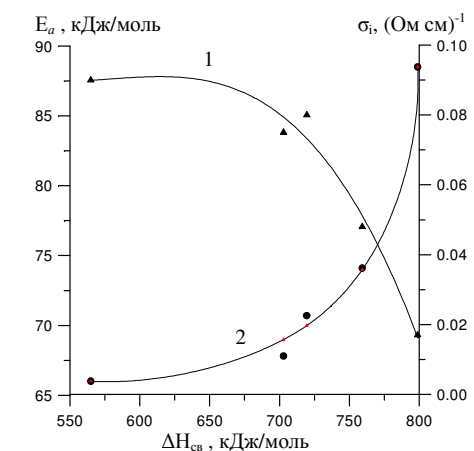


Рис.3 Зависимость ионной проводимости (1) и энергии активации (2) твердых электролитов $Ce_{0.8}Ln_{0.2}O_{1.9}$ и $Ce_{0.8}La_{0.1}Y_{0.1}O_{1.9}$ от энтальпии связи Ln-O.

Твердые электролиты на основе ZrO_2 .

При замещении катионов Zr^{4+} в ZrO_2 двух и трехвалентными катионами для компенсации избыточного отрицательного заряда в кислородной подрешетке образуются вакансии, по которым осуществляется перенос ионов кислорода.

В системе твердых электролитов $Zr_{0.75}Ce_{0.08}M_{0.17}O_{1.92}$ [12] при внедрении в Zr-позиции ионов редкоземельных элементов ($M=Nd, Sm, Gd, Dy, Ho, Y, Er, Yb, Sc$) кристаллическая решетка расширяется с увеличением ионного радиуса элемента M. Поэтому следует ожидать расширения каналов проводимости и увеличения подвижности ионов кислорода. Однако, согласно результатам экспериментальных исследований [12], ионная проводимость твердых электролитов $Zr_{0.75}Ce_{0.08}M_{0.17}O_{1.92}$ с увеличением размеров решетки наоборот уменьшается (рис.2).

Наша концепция к объяснению наблюдаемых закономерностей состоит в следующем. В твердых электролитах $Ce_{0.8}Ln_{0.2}O_{1.9}$ подвижный ион кислорода связан с кристаллической решеткой связями Ce-O и Ln-O. К настоящему времени зависимость энергии активации от энергии этих связей не изучена. Мы полагаем, что для изоструктурных соединений зависимости $E_a = f(E_{cb}, R)$ должны иметь близкий характер. Энергия активации должна быть тем больше, чем больше суммарная энергия

связей Ce–O и Ln–O. Электроотрицательность кислорода значительно отличается от электроотрицательностей церия и редкоземельных элементов. Поэтому в исследуемых твердых электролитах энергия кулоновского взаимодействия должна вносить существенный вклад в энергию активации. На рис.3 приведены значения проводимости и энергии активации твердых электролитов $\text{Ce}_{0.8}\text{Ln}_{0.2}\text{O}_{1.9}$ в зависимости от энтальпии связи Ln–O. Как видно, проводимость образцов с увеличением энтальпии связи уменьшается, а энергия активации проводимости – увеличивается. Это свидетельствует о том, что подвижность ионов кислорода в твердых электролитах $\text{Ce}_{0.8}\text{Ln}_{0.2}\text{O}_{1.9}$ определяется в основном энергией их связи с кристаллической решеткой.

В структуре твердых электролитов $\text{Zr}_{0.75}\text{Ce}_{0.08}\text{M}_{0.17}\text{O}_{1.92}$ подвижный ион кислорода связан с кристаллической решеткой посредством связей Zr–O, Ce–O и M–O. Зависимость энергии активации от энергии этих связей также не изучена. Электроотрицательность кислорода значительно отличается от электроотрицательностей Zr, Ce и редкоземельных элементов. Поэтому энергия активации должна в основном определяться энергией связи кислорода с этими металлами. При прочих равных условиях энергия активации должна быть тем больше, чем больше энергия связи подвижного иона.

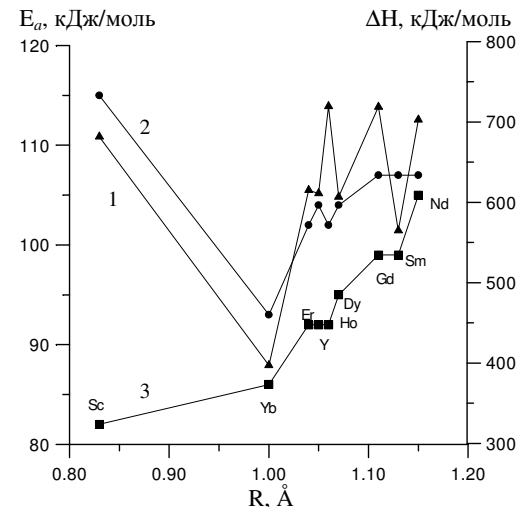


Рис.4 Энтальпия связи M–O (1) редкоземельных металлов с кислородом, энергия активации ионной проводимости при 400–600 °C (2) и 700 °C (3) твердых электролитов $\text{Zr}_{0.75}\text{Ce}_{0.08}\text{M}_{0.17}\text{O}_{1.92}$ в зависимости от размеров редкоземельных ионов M^{3+}

удовлетворительной.

При температуре 700 °C ход зависимости $E_a(R)$ для Sc-содержащего образца не согласуется с ходом кривой $\Delta H(R)$. Это объясняется тем, что

энергия активации должна в основном определяться энергией связи кислорода с этими металлами. При прочих равных условиях энергия активации должна быть тем больше, чем больше энергия связи подвижного иона.

На рис.4 представлены энергия активации ионной проводимости твердых электролитов $\text{Zr}_{0.75}\text{Ce}_{0.08}\text{M}_{0.17}\text{O}_{1.92}$ и значения энтальпии связи M–O в порядке возрастания размеров редкоземельного иона M^{3+} . Как видно, с увеличением энтальпии связи M–O энергия активации ионной проводимости также увеличивается. Учитывая погрешности измерений энтальпии связи, наблюдаемую корреляцию, по-видимому, следует считать

энергия активации в низкотемпературной области ($E_{нт}$) включает как энергию активации образования кислородных вакансий, так и энергию активации миграции, а энергия активации в области высоких температур ($E_{вт}$) – только энергию активации миграции. Поэтому $E_{нт}$ по величине ближе к энтальпии связи, чем $E_{вт}$. Энергия активации Sc-содержащего образца при температуре 700 °C возможно состоит, в основном, из энергии активации миграции, в то время как для других составов при этих температурах в энергию активации вносят вклад как энергия активации образования кислородных вакансий, так и энергия активации миграции.

Твердые электролиты на основе $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$. Структура $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ состоит из шпинельных блоков, разделенных Ван-дер-ваальсовыми щелями. В межблочное пространство могут быть обратимо внедрены различные ионы Li^+ , K^+ , Rb^+ , Ag^+ , Cu^+ , Na^+ . Эти ионы слабо связаны с кристаллической решеткой, поэтому проявляют высокую подвижность. Ионный перенос носит двумерный характер и осуществляется в основном в плоскостях, перпендикулярных к гексагональной оси c . Из-за относительной простоты структуры твердые электролиты на основе $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ являются удобными модельными объектами для исследования природы быстрого ионного переноса. Ширина межблочной щели в $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ (~2 Å) значительно больше размеров

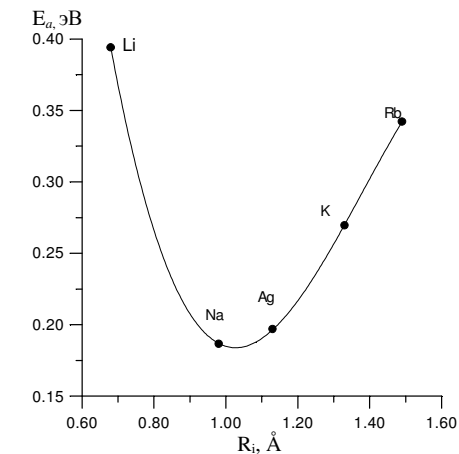


Рис.5. Зависимость энергии активации диффузии некоторых одновалентных катионов в $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ от их размеров.

одновалентных катионов (0.8 ÷ 1.37 Å). Поэтому следует ожидать незначительного отличия подвижности этих катионов.

Кроме этого, связи одновалентных катионов с ионами кислорода носят в основном ионный характер из-за значительного отличия их электроотрицательностей. Поэтому в исследуемых твердых электролитах энергия активации должна определяться в основном энергией кулоновского взаимодействия подвижных ионов.

Результаты исследований диффузии методом радиоактивных изотопов показали, что действительно зависимость энергии активации от размеров подвижных катионов носит экстремальный характер (рис.5) [13].

Для объяснения этой зависимости в работе [6] было предложено выражение для энергии подвижного иона (2).

Результаты работы [10] по исследованию литиевых и калиевых бета алюминатов, по утверждению их авторов, также согласуются с аномальной зависимостью энергии активации от размеров подвижных ионов. Согласно этим результатам с увеличением давления, приводящим к сужению Ван-дер-ваальсовых щелей, проводимость $\text{Li}^+ \beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ уменьшается, а $\text{K}^+ \beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ – увеличивалась, что согласуется с приведенной выше зависимостью $E_a(R_i)$.

В литературе отсутствуют сообщения с результатами последних исследований влияния давления на параметры ионного переноса, полученные современными методами.

Основываясь на вышеизложенных фактах, мы полагаем, что наблюдаемая на рис.5 зависимость обусловлена не влиянием размеров диффундирующих ионов, а изменением энергии связи подвижных ионов.

Для подтверждения наших предположений мы проанализировали теплоты образования (ΔH°) ряда соединений и энтальпии связи ($\Delta H_{\text{св}}$) одновалентных металлов с неметаллами.

В табл.1 приведены значения теплот образования соответствующих оксидов и энтальпии связи кислорода и металлов. Из таблицы видно, что среди исследуемых элементов для серебра энтальпия связи и теплота образования имеют наименьшие значения, а для лития эти параметры

Табл. 1 Стандартные теплоты образования ряда оксидов одновалентных металлов (в твердом состоянии) из простых веществ, энтальпия связи одновалентного металла и кислорода [14,15].

Оксид	ΔH° , ккал/моль	Оксид	ΔH° , ккал/моль	Связь	$\Delta H_{\text{св}}$, кДж/моль
Li_2O	-142.4	Li_2O_2	-151,7	Li-O	333.5
Cs_2O	-75.9	Cs_2O_2	-96.2	Na-O	256.1
Na_2O	-99.4	Na_2O_2	-120.6	Ag-O	220
Cu_2O	-39.84	Ag_2O_3	-6.3	K-O	277.8
Ag_2O	-7.306	K_2O_4	-134	Rb-O	255
K_2O	-86.4	Rb_2O_4	-126		
Rb_2O	-78.9				

принимают наибольшие значения. Значения теплот образования и энтальпии связи для соединений рубидия, калия и натрия принимают промежуточные значения. Исследования показали, что такая же картина наблюдается и среди других соединений исследуемого выше ряда одновалентных металлов.

Табл.2 Энергии диссоциации двухатомных молекул некоторых хлоридов одновалентных металлов.

Соединение	$E_{\text{дис.}}$, ккал/моль
LiCl	113.4
NaCl	98.5
AgCl	77
KCl	101.8
AuCl	71
RbCl	110.7
CsCl	102.5

В табл.2 приведены значения энергии диссоциации ряда хлоридов одновалентных металлов. Как видно энергия диссоциации также имеет минимум для хлорида серебра. Аналогичные зависимости имеют место и для других галогенидов этих металлов.

Качественно эти данные согласуются с приведенной выше зависимостью энергии активации от размеров катионов (рис.5). Наблюдаемое расхождение данных табл.1 и 2 для отдельных металлов и зависимости $E_a(R_i)$ можно объяснить тем, что на величину энергии активации кроме энергии связи влияют также такие факторы, как размеры каналов проводимости, микроструктура образцов и т.д.

Таким образом, результаты проведенного анализа свидетельствуют, что наблюдаемая экстремальная зависимость энергии активации диффузии одновалентных ионов в $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ от их размеров обусловлена не размерным фактором, а связана с изменением энергии химической связи этих ионов с ионами кислорода остова при вариации сорта одновалентных ионов.

В работе также показано, что преимущественным влиянием энергии связи, а не размерного фактора определяется проводимость твердых электролитов $\text{CuBrTe}_x\text{Se}_{1-x}$, $\text{Cu}_x\text{Ag}_{1-x}\text{BrTe}$, $\text{Ag}_3\text{SBr}_x\text{I}_{1-x}$, $\text{Ag}_3\text{SBr}_{1-x}\text{Cl}_x$, $(\text{Ba}_2\text{In}_{1-x}\text{Al}_x)_2\text{O}_5$ и др.

Твердые электролиты со структурой перовскита $\text{BaZr}_{1-x}\text{In}_x\text{O}_{2-\delta}$

В системе твердых электролитов $\text{BaZr}_{1-x}\text{In}_x\text{O}_{2-\delta}$ со структурой перовскита при замещении четырехвалентного циркония трехвалентным индием в кислородной подрешетке образуются вакансии. При изменении концентрации индия ионная проводимость образцов $\text{BaZr}_{1-x}\text{In}_x\text{O}_{2-\delta}$ меняется как за счет изменения концентрации подвижных ионов кислорода и кислородных вакансий, так и вследствие изменения энергии связи ионов кислорода.

Для подтверждения этих предположений нами была определена суммарная энтальпия связи кислорода с катионами решетки. Значения ионной

$$E_{AY} = (E_{AA} + E_{YY})/2 + k(X_Y - X_A)^2, \quad (3)$$

проводимости взяты из раб.[16]. Нами установлено, ионная проводимость твердых электролитов $BaZr_{1-x}In_xO_{2.8}$ уменьшается с увеличением энтальпии связи ионов кислорода (рис.6). На этой зависимости имеется заметный максимум, соответствующий образцу с $x=0.5$. Появление этого максимума объясняется действием трех факторов. Во всей области составов увеличение ΔH_{cb} сопровождается уменьшением подвижности ионов кислорода, а увеличение x области составов $0 \leq x \leq 0.5$ приводит к росту ионной проводимости, в области $0.5 \leq x \leq 1$ – к её уменьшению.

Таким образом, для твердых электролитов $BaZr_{1-x}In_xO_{2.8}$ ионная проводимость определяется концентрацией ионов кислорода и кислородных вакансий, и энергией связи ионов кислорода с кристаллической решеткой.

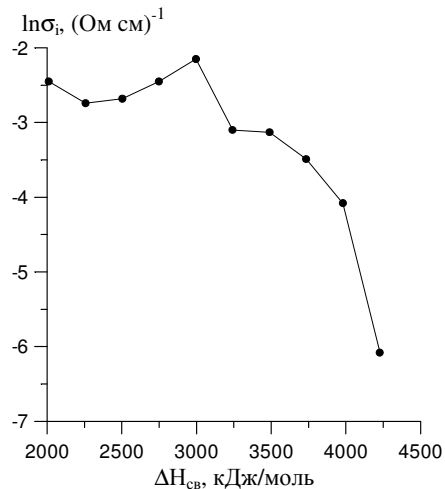


Рис.6 Зависимость ионной проводимости твердых электролитов $BaZr_{1-x}In_xO_{2.8}$ от энтальпии связи ионов кислорода

В работе показано, что описанные закономерности наблюдаются для большого количества других твердых электролитов со структурой перовскита:

$La_{0.9}Sr_{0.1}M_{0.9}Mg_{0.1}O_{3.8}$ (M=Al, Ga, Sc) $SrSc_{1-x}Al_xAl_{0.5}O_{2.5}$ $Nd_{0.9}M_{0.1}AlO_{2.95}$ $Nd_{0.9}M_{0.1}GaO_2$ (M=Ca, Sr, Ba), $Nd_{0.9}Ca_{0.1}Al_{0.9}Ga_{0.1}O_{2.95}$, $Nd_{0.9}Ca_{0.1}Al_{0.5}Ga_{0.5}O_{2.95}$ и др.

Третья глава посвящена изучению взаимосвязи подвижности ионов проводимости и жесткости связи атомов неподвижной решетки. Данная проблема систематически не изучена и в литературе не освещена. Суть проблемы состоит в следующем.

Известно, что электроотрицательность атома как мера притягивать электроны других атомов зависит от его степени окисления и незначительно зависит от характера связи, особенностей кристаллической структуры, координационного числа. В твердом электролите A_nY_m (M-металл, Y – неметалл) подвижные ионы A связаны с кристаллической решеткой посредством ионов неметалла Y. При прочих равных условиях энергия активации проводимости определяется энергией связи A–Y. Энергия связи A–Y определяется разностью электроотрицательностей элементов A и Y:

где E_{AY} , E_{AA} и E_{YY} – энергия связей A–Y, A–A и Y–Y, соответственно; X_A , X_Y – электроотрицательность элементов A и Y; k – постоянная.

Если в соединении A_nY_m металл M изоморфно замещать другим металлом M' с большей электроотрицательностью, то электронное облако несколько сместится с неметалла к металлу M'. Это приведет к увеличению электроотрицательности неметалла Y и энергии связи A–Y. При замещении металла M металлом с меньшей электроотрицательностью энергия связи A–Y наоборот уменьшится. Несмотря на кажущуюся простоту, данная концепция не развита и экспериментально не изучена.

Для изучения влияния размерного фактора и жесткости связи атомов неподвижной решетки на подвижность ионов проводимости удобными являются твердые электролиты с каркасной структурой. В структуре этих твердых электролитов имеется система каналов и тоннелей, по которым могут передвигаться подвижные ионы. Вводя в структуру жесткого каркаса различные атомы можно варьировать размеры каналов проводимости, менять энергию связи атомов неподвижной решетки и энергию связи подвижных ионов с кристаллической решеткой.

Твердые электролиты $Na_3RSi_4O_{12}$ (R-редкоземельный металл) являются Na-катионными проводниками. Структура этих соединений состоит из метасиликатных колец $[Si_{12}O_{36}]$, образующие колонки вдоль оси c. Между кольцами образуются каналы, по которым могут передвигаться катионы натрия. С увеличением размеров редкоземельных ионов размеры каналов проводимости увеличиваются. При увеличении размеров каналов проводимости энергия активации должна уменьшаться. Однако, согласно результатам экспериментальных исследований [17-19] зависимость энергии активации от размеров редкоземельных ионов носит экстремальный характер (рис.7). Это не может быть объяснено только геометрическим фактором.

Наш подход к объяснению этих результатов заключается в следующем. В исследуемых соединениях катионы натрия связаны с кристаллической решеткой посредством ионов кислорода остова. Энергия этой связи зависит от электроотрицательности кислорода. С увеличением энергии связи кислорода с катионами жесткого остова энергия связи катионов натрия должна уменьшаться. К настоящему времени исследования энергии связи кислорода с катионами остова не проведены. Поэтому для оценки изменения энергии этой связи мы воспользовались значениями энтальпии связи R–O. Наши исследования показали, что энергия активации Na^+ -катионной проводимости действительно имеет тенденцию к уменьшению с увеличением энтальпии связи ионов кислорода и редкоземельных ионов (рис.8).

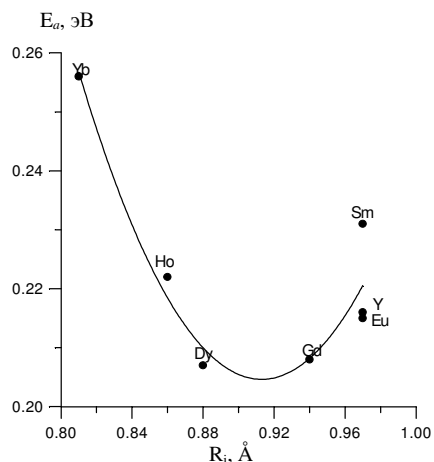


Рис.7 Зависимость энергии активации Na^+ -катионной проводимости твердых электролитов $\text{Na}_5\text{RSi}_4\text{O}_{12}$ от размеров ионов редкоземельных элементов

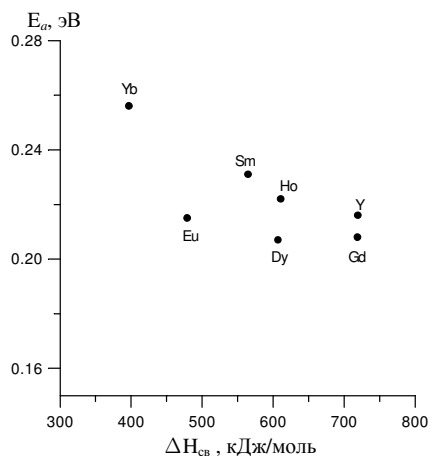


Рис.8 Зависимость Na^+ -катионной проводимости твердых электролитов $\text{Na}_5\text{RSi}_4\text{O}_{12}$ от величины энтальпии связи редкоземельного металла с кислородом.

Учитывая степень приближения при оценки энергии связи между ионами жесткого каркаса наблюдаемую корреляцию между энергией активации и энтальпией связи следует рассматривать удовлетворительной.

Твердый электролит LiCoO_2 имеет слоистую структуру и относится к ромбоэдрической системе. Катионы лития расположены между тройными слоями CoO_2 и слабо связаны с кристаллической решеткой, поэтому проявляют высокую подвижность. Связь катионов лития с кристаллической решеткой осуществляется посредством ионов кислорода. Энергия связи Li-O зависит от степени окисления кислорода. Замещая кобальт другим металлом можно варьировать энергию связи Li-O . С увеличением прочности связи между ионами жесткого остова подвижность катионов лития должна расти. Для подтверждения наших предположений мы воспользовались результатами измерений коэффициента диффузии лития в твердых растворах $\text{LiCo}_{1-y}\text{Al}_y\text{O}_2$ и $\text{LiNi}_{0.5-y}\text{Al}_y\text{Co}_{0.5}\text{O}_2$, изоморфных LiCoO_2 из раб. [20]. Согласно этим данным коэффициент диффузии растет с увеличением содержания алюминия. Авторы [20] полагают, что это может быть результатом увеличения расстояния между слоями CoO_2 .

По нашему мнению, рост коэффициента диффузии обусловлен повышением прочности связей

атомов жесткого каркаса. Энтальпия для рассматриваемых связей имеет следующие значения: $H_{\text{Al-O}} = 511$ кДж/моль, $H_{\text{Ni-O}} = 382$ кДж/моль, $H_{\text{Co-O}} = 384$ кДж/моль. При замещении никеля и кобальта алюминием прочность связей в жесткой решетке возрастает, что и приводит к ослаблению связи катионов лития с кристаллической решеткой.

Твердые электролиты LiLnSiO_4 являются Li -ионными проводниками и относятся к гексагональной сингонии. Размеры элементарной ячейки с увеличением размеров редкоземельного иона Ln^{3+} увеличиваются. Поэтому, с увеличением размеров элементарной ячейки следует ожидать также и увеличения каналов проводимости и повышения подвижности ионов. Однако, результаты исследований [21] показывают, что в ряду ($\text{Ln}=\text{La}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Dy}$) ионная проводимость твердых электролитов LiLnSiO_4 в зависимости от размеров редкоземельного иона проявляет экстремальный характер с минимумом для Eu -содержащего образца. В вышеуказанной работе эта зависимость не обоснована. Согласно нашей концепции подвижность катионов лития в исследуемых твердых электролитах при прочих равных условиях определяется энергией связи ионов кислорода с Si и редкоземельными металлами. С увеличением этой энергии подвижность катионов лития должна расти. Результаты наших исследований показали, что Li -катионная проводимость твердых электролитов LiLnSiO_4 действительно проявляет закономерную зависимость от энтальпии связи Ln-O . Эта

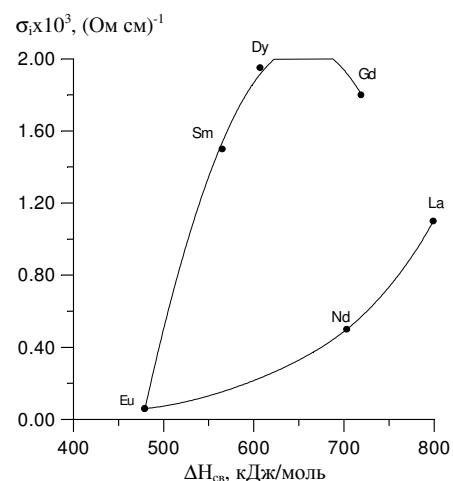


Рис.9 Зависимость Li -катионной проводимости твердых электролитов LiLnSiO_4 от энтальпии связи Ln-O .

зависимость состоит из двух ветвей (рис.9). В каждой ветви Li -катионная проводимость увеличивается с ростом энергии связи редкоземельного иона с ионом кислорода, что согласуется с нашими предположениями. Наличие двух ветвей на кривых $\sigma_i(\Delta H_{св})$ по нашему мнению связано с разными состояниями окисления катионов лития в соединениях LiLnSiO_4 . Для твердых электролитов $\text{CuCr}_{1-x}\text{M}_x\text{X}_2$ ($\text{M}=\text{Ti}, \text{V}, \text{Mn}$; $\text{X}=\text{S}, \text{Se}$) нами получены аналогичные зависимости ионной проводимости от размеров элементарной ячейки и показано, что катионы меди в этих соединениях проявляют смешанные состояния окисления

1+ и 2+.

Нами также выявлено, что среди редкоземельных металлов для европия энтальпия связи с неметаллами имеет наименьшие значения (табл.4). Поэтому, нами сделано заключение о том, что в твердых электролитах с каркасной структурой, содержащих Eu в составе жесткой решетки, следует ожидать низкие значения подвижности ионов.

Табл.4 Энтальпия связи ряда редкоземельных элементов с неметаллами

Связь	Энтальпия связи, кДж/моль	Связь	Энтальпия связи, кДж/моль
Dy-O	607	Eu-O	479
Dy-S	414	Eu-S	362
Dy-Se	322	Eu-Se	301
Dy-Te	234	Eu-Te	243
Gd-O	719	Nd-O	703
Gd-S	527	Nd-S	471
Gd-Se	431	Nd-Se	385
Gd-Te	343	Nd-Te	305
Sm-O	565	La-O	799
Sm-S	389	La-S	573
Sm-Se	331	La-Se	477
Sm-Te	272	La-Te	381

Диффузионные явления в кремнии и германии.

Представляет интерес механизмы ионного переноса в соединениях, которые не являются быстрыми ионными проводниками. Наиболее полные данные по диффузии имеются для кристаллов кремния и германия. В этих кристаллах диффундирующие ионы связаны с кристаллической решеткой преимущественно ковалентными связями. Поэтому параметры диффузии должны в основном определяться размерами подвижных частиц. В табл.5 представлены значения энергии активации диффузии ионов ряда элементов в германии и кремнии. Из таблицы видно, что для элементов одной группы наблюдается закономерная зависимость энергии активации диффузии в кремнии от размеров подвижных ионов. С увеличением размеров подвижных ионов, действительно энергия активации возрастает. Это свидетельствует о том, что наблюдаемые для твердых электролитов закономерности имеют место и для твердых тел, не обладающих быстрой ионной проводимостью.

Для германия закономерная зависимость энергии активации от размеров подвижных ионов проявляется слабее.

Табл.5 Энергия активации диффузии примесей ряда атомов в германии и кремнии [22].

Атом	Размер атома, Å	Ион	Размер иона, Å	E_a , кДж/моль в Ge	Температурный интервал, К	E_a , кДж/моль в Si	Температурный интервал, К
H	0.46	H ⁺		36.7	1000-1200	46.3	1240-1480
Li	1.55	Li ⁺	0.68	49.2	900-1200	62.7	700-1100
Na	1.89	Na ⁺	0.98	-	-	69	800-1100
Cu	1.28	Cu ⁺	0.98	17.4	900-1200	96.5	1100-1400
Ag	1.44	Ag ⁺	1.13	96.5	900-1200	154	1400-1600
K	2.36	K ⁺	1.33	-	-	72.5	800-1060
Zn	1.39	Zn ²⁺	0.83	247	900-1200	135	1200-1550
B	0.91	B ³⁺	0.20	444	900-1200	163	1000-1400
Al	1.43	Al ³⁺	0.57	261	1000-1200	323	1400-1700
Ga	1.39	Ga ³⁺	0.62	320	1000-1200	376	1300-1600
In	1.66	In ³⁺	0.92	231	1000-1200	374	1300-1600
C	0.77	C ⁴⁺	0.20	-	-	282	1350-1700
Si	1.34	Si ⁴⁺	0.39	-	-	483	1400-1700
Ge	1.39	Ge ⁴⁺	0.44	209	1000-12000	510	1400-1700
P	1.30	P ⁵⁺	0.35	240	1000-1200	364	1300-1600
As	1.48	As ⁵⁺	0.47	232	900-1200	376	1300-1600
Sb	1.61	Sb ⁵⁺	0.62	232	1000-1200	380	1300-1600
Bi	1.82	Bi ⁵⁺	0.74	234	900-1200	444	1300-1600

Четвертая и пятая главы посвящены синтезу твердых растворов $\text{CuCr}_{1-x}\text{M}_x\text{X}_2$ (M=Ti, V, Mn; X=S, Se) со слоистой структурой, исследованию фазовых соотношений и структурных особенностей, изучению ионного переноса.

Структура медных и серебряных халькогенидов переходных металлов YMX_2 (Y=Ag, Cu; M-переходный металл) образована из чередующихся тройных атомных слоев MX_2 , между которыми расположены катионы одновалентного металла Y. Катионы переходного металла занимают октаэдрические позиции внутри тройных слоев и связаны сильными ионно-ковалентными связями. Катионы одновалентного металла занимают два типа тетраэдрических позиций (α и β) между тройными слоями и слабо связаны с кристаллической решеткой. Поэтому эти катионы проявляют высокую подвижность. Относительная простота структуры делает эти соединения интересными модельными объектами для изучения механизмов быстрого ионного переноса в твердых телах. Так, при переходе от галогенидов к халькогенидам разность электроотрицательностей между неметаллом и металлом уменьшается. Поэтому следует ожидать усиления влияния

размерного фактора на параметры ионного переноса по сравнению с фактором химической связи. С целью подтверждения этих предположений нами были предприняты исследования слоистых соединений $CuCr_{1-x}M_xX_2$ ($M=Ti, V, Mn$; $X=S, Se$).

Синтез образцов производился методом твердофазных реакций из элементов высокой чистоты при высокой температуре в откачанных кварцевых ампулах. Фазовый анализ и структурные исследования проводились на рентгеновском дифрактометре ДРОН-3 с высокотемпературной приставкой УВД-2000 ($Cu K\alpha$ и $Co K\alpha$ излучение).

Фазовый анализ и структурные исследования. Результаты исследований фазовых соотношений в системах $CuX-(1-x)CrX-xMX$ ($X=S, Se$; $M=Ti, V, Mn$) представлены в табл.6.

Табл.6 Фазовые соотношения в системе $CuX-(1-x)CrX-xMX$ ($X=S, Se$; $M=Ti, V, Mn$)

Система	Основная фаза	Область твердой растворимости	Примесные фазы
$CuS-(1-x)CrS-xVS$	$CuCr_{1-x}V_xS_2$	$0 \leq x \leq 0.25$	Cu_3VS_4
$CuS+(1-x)CrS+xMnS$	$CuCr_{1-x}Mn_xS_2$	$0 \leq x \leq 0.15$	CuS, CrS, MnS
$CuS-(1-x)CrS-xTiS$	$CuCr_{1-x}Ti_xS_2$	$0 \leq x \leq 0.15$	$CuCr_2S_4, CuS$
$CuSe-(1-x)CrSe-xTiSe$	$CuCr_{1-x}Ti_xSe_2$	$0 \leq x \leq 0.25$	$CuCr_2Se_4, Cu_2Se$
$CuSe-(1-x)CrSe-xVSe$	$CuCr_{1-x}V_xSe_2$	$0 \leq x \leq 0.20$	$CuCr_2Se_4, Cu_3VSe_4$

В области твердой растворимости в исследуемых системах в основном образуются твердые растворы, изоморфные $CuCrS_2$. За пределами области твердой растворимости появляются примесные фазы.

Нами установлено, что для твердых растворов $CuCr_{1-x}V_xS_2$ и $CuCr_{1-x}V_xSe_2$ параметры решетки в зависимости от содержания ванадия меняются нелинейно с максимумом при $x \sim 0.1$. Рост параметров решетки в интервале $0 \leq x \leq 0.1$ обусловлен замещением ионов Cr^{3+} ионами V^{3+} ($R_{Cr^{3+}}=0.64 \text{ \AA}$, $R_{V^{3+}}=0.67 \text{ \AA}$), а уменьшение параметров в области $x > 0.1$ – замещением ионов Cr^{2+} ионами V^{2+} ($R_{Cr^{2+}}=0.83 \text{ \AA}$, $R_{V^{2+}}=0.72 \text{ \AA}$). Халькоген в структуре соединений $CuCr_{1-x}M_xX_2$ занимает две неэквивалентные кристаллографические позиции. Поэтому структура исследуемых соединений допускает также возможность нахождения атомов переходного металла в смешанных состояниях окисления 2+ и 3+.

Нами установлено, что параметры решетки твердых растворов $CuCr_{1-x}Mn_xS_2$ и $CuCr_{1-x}Ti_xS_2$ уменьшаются во всей области изоморфного замещения хрома титаном и марганцем. На основе этих результатов сделано заключение о том, что в исследуемых твердых растворах имеет место изовалентное замещение ионов Cr^{2+} ионами Mn^{2+} и Ti^{2+} ($R_{Cr^{2+}}=0.84 \text{ \AA}$, $R_{Mn^{2+}}=0.80 \text{ \AA}$, $R_{Ti^{2+}}=0.78 \text{ \AA}$ - по Полингу).

Для твердых растворов $CuCr_{1-x}Ti_xSe_2$ зависимость параметров решетки от состава образцов носит сложный характер. Зависимость $a(x)$ имеет слабый максимум при $x \sim 0.02-0.03$, затем монотонно падает. Параметр c в интервале $0 \leq x \leq 0.03$ уменьшается, затем скачкообразно возрастает и также уменьшается с увеличением x . Скачкообразное изменение параметра c обусловлено изменением состояния окисления хрома с 3+ до 2+. На основе анализа структурных данных установлено, что в твердых растворах $CuCr_{1-x}Ti_xSe_2$ имеет место изовалентное замещение хрома Cr^{2+} титаном Ti^{2+} .

В результате проведенных исследований делается заключение о том, что в твердых растворах $CuCr_{1-x}M_xX_2$ ($M=Ti, V, Mn$; $X=S, Se$) переходный металл проявляет смешанные состояния окисления 2+ и 3+, а медь – 1+ и 2+.

Исследование парамагнитной восприимчивости. С целью подтверждения результатов структурных исследований, для изучения природы химической связи и степени окисления атомов, а также для выяснения природы аномалий, наблюдаемых на зависимостях параметров решетки от состава, нами были проведены исследования парамагнитной восприимчивости (χ). Исследования проводили методом Фарадея на образцах, запаянных в откачанных кварцевых ампулах.

Результаты исследований показали, что все образцы в исследуемом интервале температур от комнатной до $500^\circ C$ являются парамагнитными. Обратная парамагнитная восприимчивость образцов в зависимости от температуры носит линейный характер и подчиняется закону Кюри-Вейсса. Из наклона экспериментальных зависимостей $1/\chi(T)$ были определены значения эффективных магнитных моментов. Для определения состояния окисления атомов эффективные магнитные моменты также были рассчитаны для различных моделей замещений в подрешетке переходного металла. Расчеты магнитных моментов проводили с учетом только спинового момента. Предполагали, что орбитальные моменты атомов полностью "заморожены" кристаллическим полем, что справедливо для атомов, входящих в исследуемые соединения.

Халькоген X в структуре $CuMX_2$ занимает две неэквивалентные кристаллографические позиции. Это допускает возможность нахождения атомов халькогена в разных состояниях окисления. Поэтому в расчетах мы полагали, что в исследуемых твердых растворах сера находится в состояниях $3s^23p^5$ и $3s^23p^6$, а селен – в $4s^24p^5$ и $4s^24p^6$.

Медь в структуре $CuMX_2$ может занимать три разные кристаллографические позиции. Поэтому при расчетах эффективных магнитных моментов полагали, что медь проявляет степень окисления 1+ ($3s^23p^63d^{10}$) и 2+ ($3s^23p^63d^9$). При изменении состояния окисления меди с 1+ до 2+ в результате перехода одного 3d электрона меди в 3p уровень серы (или в 4p уровень селена) суммарный эффективный момент соединения $CuMX_2$ не меняется. Поэтому по величине эффективных магнитных моментов не удастся различать образцы, содержащие Cu^{1+} , от образцов, содержащих Cu^{2+} .

Марганец имеет на один электрон больше ($3d^54s^2$) чем хром ($3d^54s^1$). Поэтому при замещении хрома марганцем следует ожидать увеличения эффективных магнитных моментов твердых растворов $CuCr_{1-x}Mn_xX_2$. У ванадия ($3d^34s^2$) на 1 электрон меньше, а у титана на 2 электрона меньше ($3d^24s^2$) чем у хрома. Поэтому при замещении хрома ванадием и титаном эффективные магнитные моменты твердых растворов $CuCr_{1-x}M_xX_2$ должны уменьшаться.

Результаты исследований показали, что действительно для твердых растворов $CuCr_{1-x}Mn_xS_2$ в области изоморфного замещения хрома наблюдается рост эффективных магнитных моментов с увеличением содержания Mn. За пределами области изоморфного замещения $\mu_{эфф}$ меняется незначительно до $x=0.3$, что свидетельствует о постоянстве состава твердых растворов в данной области и незначительном влиянии посторонних фаз на величину эффективных магнитных моментов. Экспериментальные эффективные магнитные моменты близки к расчетным, полученным в предположении, что ионы Cr^{2+} замещаются ионами Mn^{2+} .

В твердых растворах $CuCr_{1-x}Ti_xS_2$ эффективный магнитный момент до $x=0.05$ слабо растет с увеличением содержания титана, затем уменьшается. Наши расчетные данные показывают, эффективные моменты образцов при повышении состояния окисления переходного металла с 2+ до 3+ уменьшаются. Поэтому рост $\mu_{эфф}$ в интервале $0 \leq x \leq 0.05$ обусловлен уменьшением концентрации Cr^{3+} . Уменьшение $\mu_{эфф}$ в области $x > 0.05$ свидетельствует о замещении ионов Cr^{2+} ионами Ti^{2+} , что согласуется с нашими выводами.

Нами установлено, что для твердых растворов $CuCr_{1-x}V_xS_2$ в области $x \geq 0.1$ экспериментальные $\mu_{эфф}$ располагаются несколько ниже расчетной кривой, полученной в предположении, что ионы Cr^{2+} замещаются ионами V^{2+} . На основе этого делается заключение о присутствии в образцах трехвалентного хрома, что согласуется со структурными данными. В соответствии с предложенной моделью эффективные магнитные моменты твердых растворов $CuCr_{1-x}V_xS_2$ уменьшаются с увеличением содержания ванадия.

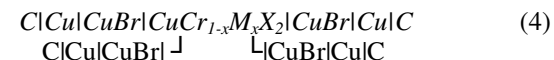
Для твердых растворов $CuCr_{1-x}Ti_xSe_2$ в интервале составов $0.05 \leq x \leq 0.2$ экспериментальные $\mu_{эфф}$ близки к расчетным, полученным в предположении, что хром и титан имеют степени окисления 2+. Данный вывод хорошо согласуется также со структурными данными. В интервале $0 \leq x < 0.05$ экспериментальные данные находятся ниже расчетных, что обусловлено наличием в образцах трехвалентного хрома. В этом интервале $\mu_{эфф}$ растет с увеличением концентрации титана, что свидетельствует об уменьшении содержания Cr^{3+} . В области $x \geq 0.05$ экспериментальные значения $\mu_{эфф}$ уменьшаются с увеличением содержания титана, что согласуется с предложенной нами моделью замещения. На экспериментальной зависимости $\mu_{эфф}(x)$ имеется заметный скачкообразный рост при $x \sim 0.04$, обусловленный

снижением состояния окисления хрома с 3+ до 2+ и сопровождающийся скачкообразным изменением параметров решетки.

Для образцов $CuCr_{1-x}V_xSe_2$ с $x=0, 0.05, 0.1$ и 0.15 температурные зависимости обратной парамагнитной восприимчивости состоят из двух линейных участков с температурой перегиба, равной ~ 200 °С, а для составов с $x > 0.15$ - являются линейными во всем исследуемом температурном интервале.

Для составов с $x=0; 0.05$ и 0.1 экспериментальные значения эффективных магнитных моментов, определенные из низкотемпературной линейной части кривых $1/\chi(T)$, близки к расчетным, полученным в предположении, что хром и ванадий проявляют степень окисления 3+. Для высокотемпературной части зависимостей $1/\chi(T)$ значения эффективных моментов удовлетворительно согласуются с расчетными в предположении, что хром в степени окисления 2+ замещается ванадием в степени окисления 2+. Таким образом, перегиб на кривых $1/\chi(T)$ и аномалии на температурных зависимостях параметров элементарной ячейки при температурах ~ 200 °С для составов с $x=0, 0.05, 0.1, 0.15$ связаны с понижением степени окисления хрома с 3+ до 2+.

Исследование ионной проводимости. Исследования ионной проводимости и диффузионных явлений проводили с использованием электрохимической ячейки



Здесь $CuBr$ – соединение с униполярной Cu^+ – катионной проводимостью, С – графит.

При включении тока через электрохимическую ячейку (4) наблюдали характерное для смешанных ионно-электронных проводников постепенное возрастание со временем разности потенциалов между ионными зондами и её насыщение, а при выключении тока – постепенное уменьшение до нуля.

В результате проведения комплексных исследований нами установлено, что образцы $CuCr_{1-x}M_xX_2$ являются смешанными ионно-электронными проводниками, подвижными ионами являются катионы меди.

Показано, что для исследуемых образцов зависимость ионной проводимости от обратной температуры в координатах $\ln(\sigma_i T) = f(1/T)$ может быть представлена в виде двух прямых линий. При температурах порядка 390 °С наблюдается скачкообразное изменение наклона зависимостей $\ln(\sigma_i T) = f(1/T)$. Данная температура близка к температуре полного разупорядочения медной подрешетки в $CuCrS_2$. Поэтому мы полагаем, что наблюдаемое скачкообразное уменьшение угла наклона зависимостей $\ln(\sigma_i T) = f(1/T)$ связано с полным разупорядочением катионов меди в исследуемых соединениях. В пределах погрешностей измерений изменение угла наклона кривых для всех образцов происходит при одной и той же

температуре. Это свидетельствует о незначительных изменениях в кристаллической решетке при изменении состава образцов.

По наклону зависимостей $\ln(\sigma_i T) = f(1/T)$ были определены значения энергии активации для низкотемпературной и высокотемпературной областей. Для исследуемых образцов энергия активации в низкотемпературной области имеет более высокие значения, чем энергия активации в высокотемпературной области. Это объясняется тем, что энергии активации для низкотемпературной области включает энергию дефектообразования в Cu -подрешетке и энергию активации миграции, а в высокотемпературной области – только энергию активации миграции.

При изменении состава образцов в пределах изоморфного замещения хрома энергия активации для низкотемпературной области меняется незначительно. Возможно, это связано с точностью методики определения энергии активации.

Влияние технологии синтеза на параметры ионного переноса

Результаты наших исследований, проведенных на твердых растворах $CuCr_{1-x}Ti_xSe_2$, показали, что параметры ионного переноса в сильной степени зависят от условий синтеза образцов. Отличие ионной проводимости образцов, полученных в разных партиях, доходило до 2-3 раз. Так как ионная проводимость является в основном объемной характеристикой и незначительно зависит от содержания небольших примесей других элементов, мы полагаем, что влияние условий синтеза обусловлено изменением микроструктуры и относительного вклада объемной и зернограничной составляющих ионной проводимости. Поэтому для уменьшения влияния условий синтеза образцов на величины измеряемых параметров спекание, гомогенизация и охлаждение образцов проводилось при одинаковых условиях. Для сравнения параметров ионного переноса были выбраны образцы, синтезированные при идентичных условиях.

Влияние жесткости связи атомов неподвижного каркаса на подвижность катионов меди

Марганец более электроотрицателен (2.5 по Бэканову) чем хром (2.4), а ванадий (1.9) и титан (1.6) – менее электроотрицательны. Поэтому, при замещении хрома марганцем следует ожидать усиления связей катионов меди с кристаллической решеткой, а при замещении ванадием и титаном – ослабления этой связи. Экспериментально полученные нами зависимости ионной проводимости от состава образцов $CuCr_{1-x}M_xX_2$ в области изоморфного замещения хрома имеют максимум при $x \approx 0.1$. В области малых концентраций замещение хрома переходными металлами как с большей электроотрицательностью чем хром (Mn), так и с меньшей электроотрицательностью (Ti, V) сопровождается ростом ионной проводимости. Исключением являются образцы $CuCr_{1-x}Ti_xSe_2$. Эти результаты

свидетельствуют об отсутствии корреляции между ионной проводимостью и жесткостью связи атомов неподвижной решетки.

Энтальпия связи меди с серой (276 кДж/моль) незначительно больше энтальпии связи меди с селеном (251 кДж/моль). Поэтому при прочих равных условиях для селенидов следует ожидать более высокие значения подвижности катионов меди. Результаты наших исследований показывают, что такая корреляция между ионной проводимостью и энтальпией связи отсутствует. На основе этого сделано заключение о том, что в твердых электролитах $CuCr_{1-x}M_xX_2$ фактор химической связи играет незначительную роль при определении параметров ионного переноса.

Влияние размеров элементарной ячейки на подвижность катионов меди. В соединениях $CuCr_{1-x}M_xX_2$ энергия связи катионов меди должна содержать существенную долю ковалентной составляющей ввиду незначительного отличия электроотрицательностей меди и халькогена. Поэтому подвижность катионов меди, в основном, должна определяться размерами этих катионов и размерами каналов быстрой диффузии. Результаты наших исследований действительно показали, что наблюдается

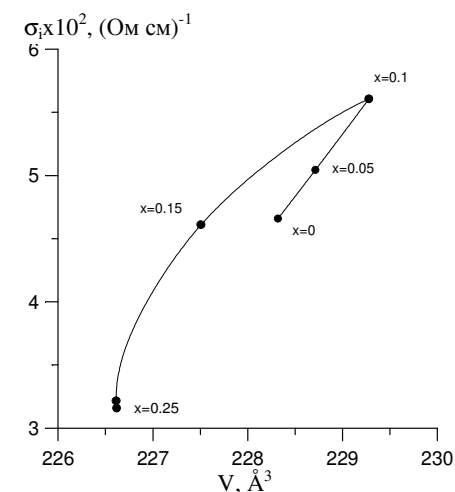


Рис.10 Зависимость Cu -катионной проводимости твердых электролитов $CuCr_{1-x}V_xSe_2$ при $430\text{ }^\circ\text{C}$ от объема элементарной ячейки.

Cu^{1+} .

Кроме этого, размеры катионов Cu^{2+} меньше, чем размеры катионов Cu^{1+} ($R_{Cr2+}=0.80\text{ \AA}$, $R_{Cr1+}=0.98\text{ \AA}$). Поэтому следует ожидать, что ионы Cu^{2+} будут

закономерная зависимость ионной проводимости твердых растворов $CuCr_{1-x}V_xSe_2$ от размеров элементарной ячейки (рис.10). С увеличением объема элементарной ячейки ионная проводимость растет. Зависимости $\sigma_i(c)$ и $\sigma_i(a)$ носят аналогичный характер. Эти результаты служат подтверждением вышеупомянутых наших предположений.

Интересным является тот факт, что зависимости $\sigma_i(c)$, $\sigma_i(a)$ и $\sigma_i(V)$ состоят из двух кривых. Для образцов с $0.1 < x \leq 0.2$, в которых медь проявляет состояние окисления $2+$, эти кривые расположены несколько выше, чем для образцов с $0 \leq x < 0.1$, в которых медь проявляет смешанные состояния окисления $1+$ и $2+$. Это объясняется тем, что катионы Cu^{2+} несут в два раза больший заряд, чем катионы

проявлять более высокую подвижность. С другой стороны, для катионов Cu^{2+} кулоновское взаимодействие сильнее, чем для катионов Cu^{1+} . Полученные нами результаты показывают, что для твердых растворов $CuCr_{1-x}V_xSe_2$ влияние размерного фактора на подвижность больше, чем влияние кулоновского взаимодействия.

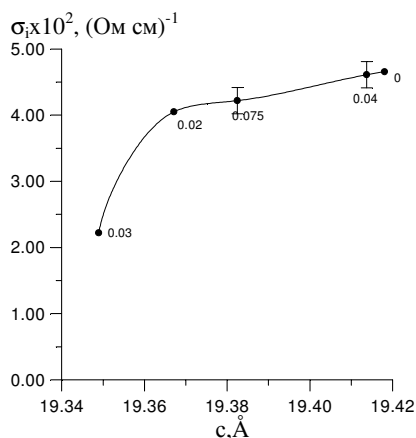


Рис.11 Зависимость ионной проводимости твердых растворов $CuCr_{1-x}Ti_xSe_2$ при 430 °C от параметра решетки c .

хорошей корреляции между ионной проводимостью и размерами элементарной ячейки. С увеличением параметра c ионная проводимость растет и имеет тенденцию к насыщению (рис.11). Рост ионной проводимости объясняется облегчением процесса переноса катионов меди при увеличении ширины Ван-дер-Ваальсовых щелей. Тенденция к насыщению кривых $\sigma_i(c)$ может быть объяснена следующим образом. При малых расстояниях между тройными слоями Se-M-Se, сравнимых с размерами катионов меди, влияние размеров Ван-дер-Ваальсовых щелей на подвижность велико. При расстояниях, больших, чем размеры подвижных ионов, влияние ширины Ван-дер-Ваальсовых щелей на подвижность катионов незначительно. Для этих расстояний подвижность катионов определяется в основном энергией их химической связи.

В пределах ошибок измерений ионная проводимость образцов $CuCr_{1-x}Ti_xSe_2$ не проявляет закономерной зависимости от параметра решетки a . Мы связываем это со слоистостью структуры образцов и с тем, что ионный перенос в основном осуществляется в плоскостях, перпендикулярных к гексагональной оси c . Поэтому изменение размеров элементарной ячейки в

Таким образом, полученные нами результаты свидетельствуют о том, что подвижность катионов меди в твердых растворах $CuCr_{1-x}V_xSe_2$ определяется размерами этих катионов и размерами Ван-дер-Ваальсовых щелей.

Для твердых растворов $CuCr_{1-x}Ti_xSe_2$ зависимость ионной проводимости от содержания титана носит сложный характер, что обусловлено изменением зарядового состояния переходного металла. Ионная проводимость в интервале $0 \leq x \leq 0.03$ падает с увеличением содержания титана, затем скачкообразно возрастает и далее слабо уменьшается. Сравнение с результатами структурных исследований показывает наличие

направлении оси a не приводит к закономерному изменению подвижности катионов меди.

В отличие от твердых растворов $CuCr_{1-x}V_xSe_2$ зависимость $\sigma_i(c)$ у образцов $CuCr_{1-x}Ti_xSe_2$ всех составов состоит только из одной кривой. Это дает основания предполагать, что в твердых растворах $CuCr_{1-x}Ti_xSe_2$ катионы меди не меняют состояние окисления.

Ионная проводимость твердых растворов $CuCr_{1-x}V_xS_2$ с изменением содержания ванадия в интервале $0 \leq x \leq 0.25$ меняется плавно с максимумом при $x=0.1$. Аналогичный вид зависимостей $\sigma_i(x)$ твердых растворов $CuCr_{1-x}V_xS_2$ и $CuCr_{1-x}V_xSe_2$ подтверждает близкий характер распределения катионов меди и ванадия по кристаллографическим позициям и близость механизмов переноса катионов меди.

Сравнение с результатами структурных исследований показывает, что ионная проводимость твердых растворов $CuCr_{1-x}V_xS_2$ меняется коррелированно с размерами элементарной ячейки. Ионная проводимость образцов растет с увеличением параметров решетки. Зависимости $\sigma_i(a)$, $\sigma_i(c)$ и $\sigma_i(V)$ состоят из двух кривых. Первая кривая соответствует образцам с $x=0, 0.05$ и 0.1 , в которых медь проявляет состояние окисления $2+$. Вторая кривая соответствует образцам с $x=0.1, 0.15, 0.2, 0.25$ и 0.3 , в которых медь проявляет смешанные состояния окисления $-1+$ и $2+$. В каждой ветви ионная проводимость растет с увеличением размеров элементарной ячейки. Вторая кривая расположена выше первой, что связано с зарядовым состоянием катионов Cu^{2+} .

Для твердых растворов $CuCr_{1-x}Mn_xS_2$ и $CuCr_{1-x}Ti_xS_2$ ионная проводимость в интервале $0 \leq x \leq 0.15$ также меняется плавно с максимумом при $x=0.1$. При $x > 0.15$ изменение ионной проводимости носит не закономерный характер, что обусловлено появлением посторонних фаз. Для этих твердых растворов корреляция между ионной проводимостью и размерами элементарной ячейки практически отсутствует. Это свидетельствует о том, что в исследуемых образцах размерный фактор не является основным фактором, определяющим подвижность катионов меди.

Исследование диффузионных явлений в слоистых соединениях $CuCr_{1-x}M_xX_2$. Слоистые соединения $CuCr_{1-x}M_xX_2$ являются смешанными ионно-электронными проводниками. При наличии градиента химического потенциала в них наблюдается сопряженное движение катионов меди и электронов. Коэффициент сопряженной диффузии определяется как параметрами переноса ионной, так и электронной подсистем. Поэтому часто интерпретация результатов исследований сопряженной диффузии представляет большие трудности. В ряде предельных случаев удается качественно связать параметры диффузии с характеристиками дефектной структуры.

В данной работе коэффициенты сопряженной диффузии \tilde{D} были определены по углу наклона зависимости разности потенциалов между ионными зондами U_i электрохимической ячейки (4) от времени

$$U_i = \frac{8}{\pi^2} U_i(0) \exp\left(-\frac{\pi^2 \tilde{D} t}{L^2}\right), \quad (5)$$

где t – время, L – длина образца. Результаты исследований показали, что зависимости $\ln U_i = f(t)$ хорошо описываются линейной функцией.

Для твердых растворов $CuCr_{1-x}V_xSe_2$ коэффициенты сопряженной диффузии растут с увеличением размеров элементарной ячейки. Электронная проводимость этих образцов значительно превышает ионную. Поэтому, коэффициент сопряженной диффузии катионов меди и электронов равен коэффициенту химической диффузии атомов меди. Тогда используя формулу Нернста-Эйнштейна коэффициент сопряженной диффузии можно представить в виде

$$\tilde{D} = \frac{d \ln a_i}{d \ln n_i} \frac{kT}{n_i q^2} \sigma_i \quad (6)$$

Из (6) видно, что при постоянной температуре и концентрации носителей тангенс угла наклона зависимости

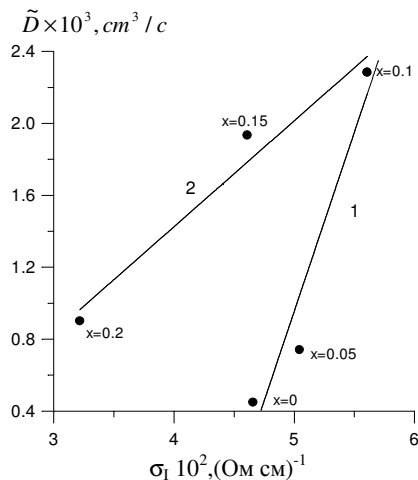


Рис. 12 Коэффициент сопряженной диффузии катионов меди и электронов в зависимости от ионной проводимости твердых растворов $CuCr_{1-x}V_xSe_2$

структурных и магнитных исследований о состоянии окисления катионов меди.

Коэффициенты сопряженной диффузии для твердых растворов $CuCr_{1-x}Ti_xSe_2$ в зависимости от содержания титана носят сложный характер, что обусловлено структурными превращениями и изменениями зарядового состояния катионов меди и переходного металла. С увеличением размеров элементарной ячейки коэффициенты сопряженной диффузии уменьшаются. Также не наблюдается закономерная зависимость параметров диффузии от пикнометрической плотности образцов. Наблюдаемая сложная картина обусловлена одновременным влиянием микроструктуры образцов, параметров ионной и электронной подсистем.

Для твердых растворов $CuCr_{1-x}Ti_xS_2$ коэффициенты сопряженной диффузии растут с увеличением размеров элементарной ячейки и пикнометрической плотности. Рост \tilde{D} с увеличением пикнометрической плотности свидетельствует о том, что в исследуемых образцах диффузия осуществляется, в основном, по объему зерен.

Электронная проводимость образцов $CuCr_{1-x}V_xS_2$ и $CuCr_{1-x}Mn_xS_2$ сравнима с ионной проводимостью, что обуславливает сравнимые их вклады в сопряженную диффузию. Этим можно обосновать слабую закономерную зависимость коэффициентов сопряженной диффузии от плотности образцов и размеров элементарной ячейки.

Шестая глава посвящена электрохимическим исследованиям структурных и других превращений в твердых электролитах.

Электрохимический метод широко используется для термодинамических исследований твердых электролитов. Суть данного метода сводится к изучению э.д.с. ячеек, содержащих исследуемые твердые электролиты, в зависимости от температуры и состава образцов. В данной работе предприняты исследования структурных превращений в ряде твердых электролитов методом э.д.с. ячейки.

Э.д.с. ячейки типа



при условии, что исследуемый твердый электролит обладает электронной и Cu-катионной проводимостью, а $CuBr$ – является униполярным проводником по катионам меди, связана с микроскопическими параметрами твердого тела посредством химического потенциала

$$E = \frac{1}{e} \left[\mu^0 + \Omega - kT \left(3 \ln \frac{h\nu}{kT} + \ln \frac{N_M}{N_V} \right) \right], \quad (8)$$

где μ^0 – химический потенциал атомов меди в металле; Ω – энергия связи катионов меди с кристаллической решеткой; e – элементарный заряд; k – постоянная Больцмана; T – температура; h – постоянная Планка; ν – частота осцилляций катионов меди; N_M – количество катионов меди на элементарную ячейку; N_V – количество вакантных мест в элементарной ячейке, доступных подвижным катионам меди.

Учитывая, что $\frac{d\mu^0}{dT} = -S_0$, и предполагая слабую зависимость параметра

Ω от температуры, для тангенса угла наклона кривой $E(T)$ имеем:

$$\frac{dE}{dT} = \frac{k}{e} \left[3 \left(1 - \ln \frac{\theta_{Cu}}{T} \right) - \ln \frac{N_M}{N_V} - \frac{S_0}{k} \right], \quad (9)$$

где $\theta_{Cu} = \frac{h\nu}{k}$ – параметр Дебая катионов меди, S_0 – энтропия атомов меди в

металле. Параметр Дебая θ_{Cu} , определенный данным методом, характеризует степень связи катионов меди с кристаллической решеткой. Значения параметра Дебая, полученные нами из электрохимических исследований соединений $CuCr_{1-x}M_xX_2$, оказались несколько меньше температуры Дебая, полученной из структурных данных и измерений теплоемкости. Это связано с тем, что значения θ , полученные из структурных данных и измерений теплоемкости, являются усредненными параметрами по всем атомам соединения. В тоже время параметр θ_{Cu} , полученный электрохимическим методом, относится только к слабосвязанным катионам меди.

Таким образом, изучение э.д.с. ячейки позволяет исследовать степень связи подвижных катионов с кристаллической решеткой и динамику их перераспределения по различным позициям.

Исследование фазовых и структурных превращений в AgI и $CuBr$ методом электрохимической ячейки.

Иодид серебра AgI и бромид меди $CuBr$ являются удобными модельными объектами для изучения природы ионного переноса в твердых телах благодаря относительной простоте их кристаллической структуры. С изменением температуры в них наблюдается ряд фазовых и структурных превращений, в том числе переход в фазу с высокой ионной проводимостью. Поэтому эти соединения были выбраны нами в качестве объектов для электрохимических исследований.

Нами установлено, что на температурных зависимостях э.д.с. ячейки $ClAgI/AgI/C$ (10)

при нагреве наблюдаются два максимума при температурах $T \sim 140^\circ C$ и $T \sim 340^\circ C$ (рис.13). При охлаждении зависимости $E(T)$ носят практически линейный характер (кривая 2). Температура $T \sim 140^\circ C$, при которой наблюдается первый максимум на кривой $E(T)$, близка к температуре $\beta-\alpha$ фазового перехода в AgI . Поэтому, данный пик мы связываем с переходом AgI из структуры вюрцита в о.д.к. структуру.

В литературе отсутствуют данные о фазовых превращениях в AgI в интервале температур $290-360^\circ C$. Нет также и результатов исследований распределения подвижных катионов серебра по различным кристаллографическим позициям. Поэтому мы полагаем, что наблюдаемый в этом интервале максимум может быть связан с дальнейшим

разупорядочением катионов серебра и заполнением бб-позиций. Данный вопрос требует проведения более детальных структурных исследований на монокристаллах.

Отсутствие аномалий на кривых $E(T)$, снятых при охлаждении ячейки,

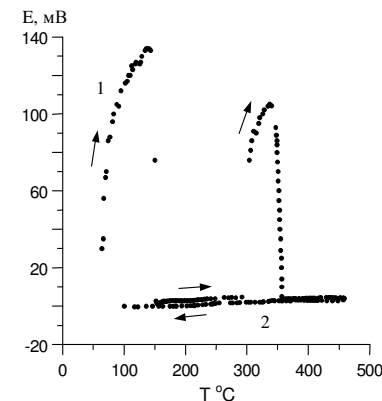


Рис.13 Зависимость э.д.с. ячейки $ClAgI/AgI/C$ от температуры (1-нагрев, 2-охлаждение)

связано с сохранением высокотемпературной фазы с разупорядоченной катионной подрешеткой. При повторном нагреве после выдержки при комнатной температуре в течение 24-х часов аномалии на кривой $E(T)$ появляются снова, но имеют более слабый характер. Это свидетельствует о частичном упорядочении катионов серебра и служит подтверждением вышеуказанного вывода.

Используя экспериментальные значения тангенса угла наклона $E(T)$ для отожженных образцов, табличные S_0 и параметр Дебая θ , рассчитанный с использованием данных по теплоемкости, из выражения (9) мы

получили оценочные значения для числа позиций на элементарную ячейку, доступных катионам серебра $N_M + N_V \approx 5$. При расчетах предполагали, что в интервале $150 - 460^\circ C$ оба катиона серебра являются подвижными. Для AgI с о.д.к. структурой максимальное число позиций, которые могут быть заняты катионами серебра, $N_M + N_V = 12$. Полученный экспериментальный результат показывает, что не все $12d$ -позиций являются доступными для катионов серебра.

Необходимо отметить близость экспериментальных значений $N_M + N_V$ и количества октаэдрических позиций на элементарную ячейку, что могло свидетельствовать о распределении катионов меди по бб-позициям. Однако, результаты структурных исследований показывают слабую заселенность этих позиций.

Полученные нами кривые температурной зависимости э.д.с. электрохимической ячейки

$$ClCu/CuBr/C \quad (11)$$

показывают сложный характер. Ход кривых $E(T)$ при нагреве и охлаждении не повторяется. При нагреве на кривой $E(T)$ наблюдается особенность в интервале температур $160 - 250^\circ C$, которую мы связываем с началом разупорядочения катионов меди по тетраэдрическим позициям и переходом соединения $CuBr$ в фазу с катионной проводимостью. Эти предположения были подтверждены результатами измерений проводимости на переменном

токе, которые показали, что действительно при температурах выше 200°C у *CuBr* появляется заметная проводимость.

При температурах 360÷380°C э.д.с. ячейки интенсивно падает. Температура спада э.д.с. близка к температуре $\gamma - \beta$ фазового перехода. Поэтому данный спад э.д.с. мы связываем с переходом *CuBr* из структуры цинковой обманки в структуру вюрцита. На температурной зависимости проводимости в этом интервале также наблюдается пик.

При охлаждении после 4-х часового отжига при температуре 430 °C особенности на кривых $E(T)$ практически не наблюдаются. Исчезновение этих особенностей мы связываем с сохранением разупорядоченной структуры в катионной подрешетке. Подтверждением этого служит появление более слабых особенностей на кривых $E(T)$, снятых при повторном нагреве через 24 часа. Слабый характер особенностей может быть объяснен частичным упорядочением катионов меди.

Используя экспериментальные значения тангенса угла наклона кривых $E(T)$, мы определили число позиций на элементарную ячейку, по которым могут быть распределены катионы меди. При расчетах предполагали, что все 4 катиона для г.ц.к. модификации и 2 катиона для вюрцитной модификации являются подвижными. Результаты расчетов показали, что при температурах $T \lesssim 250^\circ\text{C}$ число позиций, которые могут быть заняты катионами меди, приблизительно равно 4 и практически не меняется с изменением температуры. Это свидетельствует об упорядоченном характере катионов меди и их малой подвижности.

В интервале температур от ~250 °C до ~360°C количество доступных для катионов меди позиций увеличивается с 4 до 11, что может быть объяснено разупорядочением катионов по 8d- и 4b-позициям г.ц.к. структуры. Эти данные хорошо согласуются с ростом проводимости в интервале 200÷360 °C. При температурах $T \gtrsim 380^\circ\text{C}$ число доступных позиций растет с ~3 до ~5, что указывает на распределение катионов меди по 3d- и 2b-позициям структуры вюрцита.

Исследование э.д.с. электрохимической ячейки $\text{ClCu|CuBr|CuCr}_{1-x}\text{M}_x\text{X}_2\text{|C}$

С целью подтверждения выводов структурных исследований нами были предприняты исследования твердых растворов $\text{CuCr}_{1-x}\text{M}_x\text{X}_2$ методом электрохимической ячейки. Результаты исследований показали, что э.д.с. электрохимической ячейки

$$\text{ClCu|CuBr|CuCr}_{1-x}\text{M}_x\text{X}_2\text{|C}, \quad (12)$$

в зависимости от температуры носит сложный характер. Кривые $E(T)$ при нагреве и охлаждении не совпадают. На этих зависимостях наблюдаются аномалии, связанные с превращениями как в *CuBr*, так и в исследуемых образцах. На рис.14 приведены кривые $E(T)$ для ячейки, содержащего *CuCrSe₂*. Для других исследуемых образцов эти зависимости имеют

аналогичный вид. На кривой $E(T)$ при нагреве наблюдаются особенности при температурах ~110°C и ~220°C. При охлаждении кривые $E(T)$ состоят из двух линейных участков.

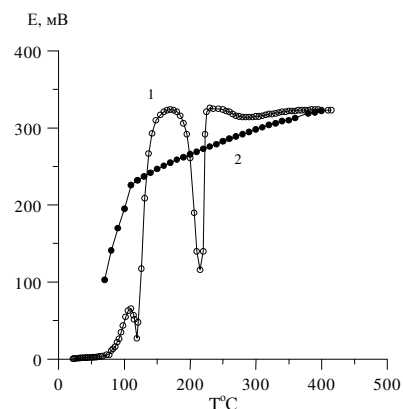


Рис.14 Температурная зависимость э.д.с. ячейки $\text{ClCu|CuBr|CuCrSe}_2\text{|C}$ (1-нагрев, 2-охлаждение)

образцах $\text{CuCr}_{1-x}\text{V}_x\text{Se}_2$.

Из линейного характера зависимостей $E(T)$ при температурах $T \geq 100^\circ\text{C}$ следует постоянство угла наклона

$$\frac{dE}{dT} = \frac{1}{e} (S_{\text{Cu}^+} - S_{\text{Cu}^0}) \quad (14)$$

и разности энтропий $\Delta S_{\text{Cu}} = S_{\text{Cu}^0} - S_{\text{Cu}^+}$. Здесь S_{Cu^0} и S_{Cu^+} — энтропия атомов меди в металлической меди и ионов Cu^+ в соединениях $\text{CuCr}_{1-x}\text{M}_x\text{X}_2$. Это условие часто используется при определении теплоты переноса ионов из кривых температурной зависимости термо-э.д.с.

Предполагая, что катионы меди являются изотропными осцилляторами, мы оценили их степень связи с кристаллической решеткой по величине характеристической температуры Дебая. При этом использовали экспериментальные значения угла наклона зависимостей $E(T)$ и табличные значения S_0 . Результаты исследований показали, что параметр θ_{Cu} несколько ниже температуры Дебая для $\text{CuCr}_{1-x}\text{M}_x\text{X}_2$, определенной из наших структурных исследований. Это объясняется тем, что значение θ_{Cu} , определенное из электрохимических измерений, характеризует энергию связи только катионов меди с кристаллической решеткой. В тоже время температура θ , определенная из рентгенографических данных, является параметром, характеризующим среднюю энергию связи атомов в решетке $\text{CuCr}_{1-x}\text{M}_x\text{X}_2$.

Температура ~110°C, при которой наблюдается аномалия на кривой $E(T)$, близка к температуре перехода образцов $\text{CuCr}_{1-x}\text{V}_x\text{Se}_2$ из магнитоупорядоченной фазы в парамагнитную. Поэтому эту аномалию мы связываем с магнитным переходом. Аномалию при ~220 °C, мы связываем с разупорядочением медной подрешетки в *CuBr*. При охлаждении ячейки (10) после часового отжига при температуре 430°C вышеуказанные аномалии кривых $E(T)$ не проявляются. Это мы связываем с сохранением

высокотемпературной разупорядоченной медной подрешетки в твердом электролите *CuBr* и в

Электрохимические исследования твердых электролитов $M_xNb_3Se_4$ ($M=Cu, H$)

Селенид ниобия Nb_3Se_4 относится к гексагональной сингонии. Интересной особенностью данного соединения является наличие больших гексагональных каналов вдоль кристаллографической оси c . В эти каналы легко внедряются другие атомы и молекулы. Поэтому Nb_3Se_4 представляет большой интерес как потенциальный электродный материал. Нами электрохимическим способом синтезированы новые соединения $M_xNb_3Se_4$ ($M=Cu, H$) и изучены их структурные и электрофизические свойства.

Показано, что в системе $Cu_xNb_3Se_4$ в интервале $0 \leq x \leq 0.2$ образуются твердые растворы на основе Nb_3Se_4 . В интервале $0.2 \leq x \leq 0.45$ образуется новая фаза, ранее не описанная в литературе. Эта фаза относится к гексагональной сингонии с параметрами решетки $a=7.814 \text{ \AA}$ и $c=10.401 \text{ \AA}$. На зависимости э.д.с. ячейки $Cu|CuI|CuI|C_xNb_3Se_4|C$ от концентрации меди проявляются два участка, соответствующие вышеуказанным фазам. Увеличение содержания меди в $Cu_xNb_3Se_4$ сопровождается сильным уширением дифракционных линий, что, по-видимому, связано с неравномерным распределением меди в решетке.

Нами установлено, что при интеркаляции в Nb_3Se_4 водорода образуются твердые растворы $H_xNb_3Se_4$, изоструктурные Nb_3Se_4 . Внедрение водорода в Nb_3Se_4 не приводит к заметному изменению параметров решетки и интенсивностей дифракционных линий.

В области температур $20 \div 170 \text{ }^\circ\text{C}$ проводимость образцов является примесной, а в интервале $330 \div 450 \text{ }^\circ\text{C}$ – проявляется собственная проводимость. С увеличением содержания водорода проводимость образцов падает. При больших концентрациях H образцы становятся высокоомными. Спад проводимости при интеркаляции водорода по нашему мнению связан с уменьшением концентрации электронных дырок. На зависимостях $\ln \sigma$ ($1/T$) в области собственной проводимости наблюдается гистерезис, что вероятно обусловлено частичной потерей образцами водорода при их нагреве.

Нами установлено, что проводимость образцов $H_xNb_3Se_4$ уменьшается при выдержки их на воздухе и в атмосфере водорода. Проводимость в атмосфере азота практически остается неизменной. Это объясняется интеркаляцией водорода в исследуемые образцы вследствие диссоциации молекулярного водорода и паров воды. Проведенные нами исследования показали также, что ионы H^+ приводят к увеличению суммарной проводимости образцов. Это свидетельствует о том, что исследуемые образцы проявляют протонную проводимость.

Седьмая глава посвящена изучению электронной проводимости твердых электролитов $CuCr_{1-x}M_xX_2$. Показано, что электронная проводимость образцов проявляет сильную зависимость от технологии синтеза. Результаты исследований электронной проводимости образцов, синтезированных при идентичных условиях, подтверждают вывод об образовании в системах $CuX-$

$(1-x)CrX-xMX$ твердых растворов замещения хрома переходными металлами. Для селенидов электронная проводимость на два порядка превышает проводимость сульфидов. Отсутствие спектральных данных и сильная зависимость электронной проводимости от незначительного содержания примесей не позволили нам на данном этапе исследований сделать какие-либо общие выводы.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. Установлено, что параметры ионного переноса (величина энергии активации, ионной проводимости, подвижность ионов) проявляют закономерную зависимость от энергии связи подвижного иона с кристаллической решеткой и размерного фактора – соотношения размеров подвижного иона и размеров каналов быстрой проводимости. Показано, что относительный вклад этих факторов в параметры ионного переноса определяется характером связи подвижного иона. В твердых электролитах, в которых ион проводимости связан с кристаллической решеткой преимущественно ионной связью, параметры ионного переноса определяются в основном энергией связи подвижного иона. В твердых электролитах, в которых подвижный ион связан преимущественно ковалентной связью, параметры ионного переноса определяются в основном соотношением размеров подвижного иона и каналов быстрой диффузии.
2. Показано, что в твердых электролитах с каркасной структурой параметры ионного переноса проявляют закономерную зависимость от энергии связи между ионами неподвижной решетки. Установлено, что подвижность ионов проводимости возрастает с увеличением энергии связи между ионами жесткого каркаса.
3. В рамках исследований взаимосвязи параметров ионного переноса, кристаллохимических и структурных особенностей впервые синтезированы твердые растворы со слоистой структурой в системах $CuX-(1-x)CrX-xMX$ ($X=S, Se$; $M = Ti, V, Mn$) и отработана технология их синтеза. Проведены исследования фазовых соотношений. Установлено образование в этих системах твердых растворов $CuCr_{1-x}M_xX_2$ изоморфных $CuCrSe_2$. Определены области существования твердых растворов и исследована их кристаллическая структура.
4. Показано, что твердые растворы $CuCr_{1-x}M_xX_2$ являются смешанными катион-электронными проводниками. Подвижность катионов меди в основном определяется размерами каналов проводимости. Установлено, что в твердых растворах $CuCr_{1-x}M_xX_2$ атомы переходного металла проявляют смешанные валентности 2+ и 3+, а подвижные катионы меди – 1+ и 2+.
5. В рамках развития электрохимических методов исследований впервые электрохимическим методом изучены твердые электролиты $CuCr_{1-x}M_xX_2$, AgI и CuBr. Уточнены известные и установлены новые фазовые переходы в

исследуемых образцах. Показано, что метод электрохимической ячейки может быть использован как дополнительный метод для исследования природы быстрого ионного переноса в твердых телах и для изучения фазовых и структурных превращений.

6. Впервые электрохимическим методом синтезированы и исследованы новые системы $Y-Nb_3Se_4$ ($Y=H, Cu$). Установлено образование двух типов твердых растворов в системе $Cu-Nb_3Se_4$: твердых растворов изоморфных Nb_3Se_4 и новых твердых растворов с гексагональной структурой. Показано, что в системе $H-Nb_3Se_4$ образуются твердые растворы $H_xNb_3Se_4$ изоморфные Nb_3Se_4 с быстрой протонной проводимостью.

Основное содержание диссертации опубликовано в работах:

1. Якшибаев Р.А., Заболоцкий В.Н., Альмухаметов Р.Ф. Структурные особенности и ионно-электронный перенос в суперионном проводнике $CuCrSe_2$ // Физика твердого тела.- 1987, т.29, №4.- С.1220-1222.
2. Yakshibaev R.A., Zabolotsky V.N., Almukhametov R.F. Structural features and ionic transport in two-dimensional superionic conductors M_xYSe_2 // 6-th International Conference on Solid State Ionics : Ext. Abs. – Germisch, 1987. – P. –109.
3. Yakshibaev R.A., Almukhametov R.F., Balapanov M.Kh. Ionic conductivity and chemical diffusion in Ag_2Se-Cu_2Se mixed conductors // 6-th International Conference on Solid State Ionics : Ext. Abs. – Germisch, 1987. – P. –384.
4. Yakshibaev R.A., Zabolotsky V.N., Almukhametov R.F. Structural features and ionic transport in two-dimensional superionic M_xYSe_2 conductors: International Conference on materials with exceptional properties : Ext. Abs. – Bordeaux (France), 1987. –P.1.
5. Yakshibaev R.A., Almukhametov R.F., Mukhamadeeva N.N. Phase transformation and Ionic Transport in $Cu_{2-\delta}Te$ Superionic conductor // Phys. Status. Sol(a).- 1988, №1.-P. 107.
6. Yakshibaev R.A., Zabolotsky V.N., Almukhametov R.F. On Features of the EMF Formation of the $Ag|Ag|Ag_xNbSe_2$ Cell and its relation to Non-stoichiometric Electrode Phase Condition // 39-th Annual Meeting ISE: Ext. Abs. – Glasgow (Great Britain), 1988. –P.
7. Якшибаев Р.А., Заболоцкий В.Н., Альмухаметов Р.Ф. Особенности образцов Ag_xNiSe_2 при высоких температурах // Изв. АН СССР, Неорганические материалы.- 1988, Т.24.- С.1917-1918.
8. Yakshibaev R.A., Zabolotsky V.N., Almukhametov R.F. Structural features and ionic transport in two-dimensional M_xYSe_2 ($M=Cu, Ag; Y=Cr, Nb$) mixed conductors. // Solid State Ionics.- 1988, V.31.- P.1-4.
9. Якшибаев Р.А., Заболоцкий В.Н., Альмухаметов Р.Ф. Исследование э.д.с. электрохимической ячейки $CuNi_ySe|CuBr|Cu$ в зависимости от состава

нестехиометрического электрода // Электрохимия. – 1988, Т.24, №1-2. – С.216-218.

10. Якшибаев Р.А., Заболоцкий В.Н., Конев В.Н., Альмухаметов Р.Ф. Ионная проводимость и диффузия в разбавленном суперионном проводнике // Изв. АН СССР Неорганические материалы. - 1989, т.25, №2.- с.345-346.
11. Yakshibaev R.A., Zabolotsky V.N., Almukhametov R.F. Structural features and ionic transport in the Ag_xNbSe_2 two-dimensional superionic conductor // Phys. Status. Sol(a).- 1989, V. 111.- P.431-441.
12. Yakshibaev R.A., Nadejdina A.F., Almukhametov R.F. Structural Features in Copper Intercalated Niobium Diselenide Intercalated at high Temperatures // 7-th International Conference Solid State Ionics : Ext. Abs. – Hakone (Japan), 1989. – P.271.
13. Yakshibaev R.A., Akmanova G.R., Almukhametov R.F. Ionic Conductivity and Chemical Diffusion in $CuCrS_2$ and $AgCrS_2$ Mixed Conductors and Their Alloys // 7-th International Conference Solid State Ionics : Ext. Abs. – Hakone (Japan), 1989. – P.36.
14. Якшибаев Р.А., Заболоцкий В.Н., Альмухаметов Р.Ф. Коэффициенты диффузии интеркалированных атомов серебра в Ag_xNbSe_2 ($x=0.33$ и 0.66) // V Уральская конф. по высокотемпературной физхимии и электрохимии: Тез. докладов. – Свердловск, 1989. – С.157.
15. Yakshibaev R.A., Nadejdina A.F., Almukhametov R.F. Structural Features of Niobium Diselenide Intercalated by copper at high Temperatures // Phys. Stat. Sol.(a).- 1990, V.121.- P.k5-k8.
16. Yakshibaev R.A., Akmanova G.R., Almukhametov R.F. On Using Powder X-Ray Diffractometry for Temperature Disordering Study of one of the sublattices in Superionic Conductors // XV Congress International Union of Crystallography : Ext. Abs. – Bordeaux (France), 1990. – P.123.
17. Якшибаев Р.А., Акманова Г.Р., Альмухаметов Р.Ф. Исследование ионной проводимости, химической диффузии и самодиффузии в двумерных суперионных проводниках // "Физические проблемы научно-технического прогресса": Тез. докл. науч. конф. - Уфа, 1990.-С.40-41.
18. Yakshibaev R.A., Akmanova G.R., Almukhametov R.F., Konev V.N. Ionic Conductivity and Diffusion in $CuCrS_2-AgCrS_2$ mixed conductors and Theirs Alloys // Phys. Stat. Sol(a).- 1991, V.124.- P.417-426.
19. Almukhametov R.F., Yakshibaev R.A., Gabitov E.V. Phase relations and ionic transport in two-dimensional superionic conductors $CuCr_{1-x}V_xS_2$ // Abstracts of 10-th International Conference on Solid State Ionics, Singapore, 1995, P.172.
20. Альмухаметов Р.Ф., Якшибаев Р.А., Габитов Э.В., Аблеев И.Б. Рентгенографическое излучение термического разупорядочения ионов меди в суперионном проводнике $CuCrS_2$ // Материалы Всероссийской конф. "Физика конденсированного состояния", г. Стерлитамак, 1997, т.2, с.86-87.

21. Almkhmetov R.F., Yakshibayev R.A., Gabitov E.V. X-Ray Study of the Superionic Phase Transition in CuCrS_2 // *Ionics*.- 1997, V.3, №3-4.- P.296-299.
22. Almkhmetov R.F., Yakshibayev R.A., Gabitov E.V. Ableev I.B. Structural studies and Ionic Conductivity of $\text{CuCr}_{1-x}\text{V}_x\text{S}_2$ ($0 \leq x \leq 0.3$) // *Ionics*.-1997, V.3, №3-4.- P.292-296.
23. Альмухаметов Р.Ф., Якшибаев Р.А., Габитов Э.В. Влияние водорода на проводимость соединения Nb_3Se_4 // *Физика металлов и металловедение*. - 1997, №4. – С.103-106.
24. Альмухаметов Р.Ф., Якшибаев Р.А., Габитов Э.В. Исследование фазовых соотношений в системе $\text{Cu}_x\text{Nb}_3\text{Se}_4$ // *Вестник Башкирского университета*.- 1996, №3(1). - С.45-46.
25. Альмухаметов Р.Ф., Якшибаев Р.А., Габитов Э.В., Абдуллин А.Р. Синтез и рентгенографическое излучение новых фаз $\text{Cu}_x\text{Nb}_3\text{Se}_4$ // "Физика конденсированного состояния": Материалы Всероссийской конф. - г.Стерлитамак, 1997, т.2. - С.80-82.
26. Альмухаметов Р.Ф., Якшибаев Р.А., Габитов Э.В. Исследование термического разупорядочения ионов меди в суперионном проводнике CuCrS_2 рентгенографическим методом // *Вестник Башкирского университета*. - 1997, №1(1). - С.49-50.
27. Альмухаметов Р.Ф., Якшибаев Р.А., Габитов Э.В. Синтез рентгенографическое изучение фаз $\text{Cu}_x\text{Nb}_3\text{Se}_4$ ($0 \leq x \leq 0.45$) // *Неорганические материалы*. – 1998, т.34, №5.- С.544-546.
28. Якшибаев Р.А., Альмухаметов Р.Ф. Проблемы быстрого ионного переноса в твердых телах и современный научно-технический прогресс // *Современные проблемы естествознания на стыках наук : Сб. статей*. - Уфа: Изд-во УНЦ РАН, 1998, Т.1.- С.132-146.
29. Альмухаметов Р.Ф., Якшибаев Р.А., Габитов Э.В. Магнитные и транспортные свойства соединений $\text{CuCr}_{1-x}\text{V}_x\text{S}_2$ // *Физика твердого тела*.- 1999, т.41, №8.- С.1450-1451.
30. Альмухаметов Р.Ф., Якшибаев Р.А., Габитов Э.В., Абдуллин А.Р. Синтез и рентгенографическое изучение фаз $\text{CuCr}_{1-x}\text{V}_x\text{S}_2$ // *Неорганические материалы*.- 2000, Т.6, №5.- С.538-541.
31. Альмухаметов Р.Ф., Якшибаев Р.А., Габитов Э.В., Абдуллин А. Изучение суперионного фазового перехода в системе $\text{CuCr}_{1-x}\text{V}_x\text{S}_2$ рентгенографическим и магнитным методами // *Физика твердого тела*.- 2000, т.42, №8.- С.1465-1468.
32. Альмухаметов Р.Ф., Якшибаев Р.А., Кутушева Р.М. Структурные особенности и магнитные свойства соединений $\text{CuCr}_{1-x}\text{V}_x\text{Se}_2$ // «Физика в Башкортостане»: Сборник статей. – Уфа: Гилем, 2001. – С.130-134.
33. Альмухаметов Р.Ф., Якшибаев Р.А., Кутушева Р.М., Абдуллин А.Р., Аминева А.А. Структурные особенности и ионный перенос в медных дихалькогенидах переходных металлов // *Физика электронных*

- материалов: Материалы Международной конференции. – Калуга: КГПУ, 2002, 29 с.
34. Альмухаметов Р.Ф., Якшибаев Р.А., Кутушева Р.М., Абдуллин А.Р. Структурные особенности твердых растворов $\text{CuCr}_{1-x}\text{M}_x\text{Y}_2$ ($\text{M}=\text{V}, \text{Ti}, \text{Mn}$; $\text{Y}=\text{S}, \text{Se}$) и подвижность катионов меди // «Фазовые превращения в твердых растворах и сплавах»: Сборник трудов Международного симпозиума. - Сочи, 2002, ч.1. – С.6-7.
35. Альмухаметов Р.Ф., Якшибаев Р.А., Кутушева Р.М., Аминева А.А. Исследование структурных особенностей и ионной проводимости твердых растворов $\text{CuCr}_{1-x}\text{M}_x\text{Se}_2$ // *Новые неорганические материалы и химическая термодинамика: Тезисы докладов Второго семинара СО РАН-УрО РАН*.- Екатеринбург: Институт химии твердого тела, 2002.- с.7.
36. Альмухаметов Р.Ф., Якшибаев Р.А., Кутушева Р.М., Габитов Э.В., Абдуллин А.Р. Исследование разупорядочения катионов в AgI и CuBr методом электрохимической ячейки // *Вестник Башкирского университета*.- 2002, №1. - С.39-42.
37. Альмухаметов Р.Ф., Якшибаев Р.А., Кутушева Р.М. Исследование магнитных и структурных свойств соединений $\text{CuCr}_{1-x}\text{V}_x\text{Se}_2$ // «Структурные и динамические эффекты в упорядоченных средах»: Межвузовский сборник научных трудов. - Уфа, РИО БашГУ, 2002. – С.159-165.
38. Альмухаметов Р.Ф., Якшибаев Р.А., Кутушева Р.М. Образование и свойства твердых растворов $\text{CuCr}_{1-x}\text{V}_x\text{Se}_2$ // *Неорганические материалы*.- 2002, Т. 38, № 4.- С.431-434.
39. Альмухаметов Р.Ф., Якшибаев Р.А., Абдуллин А.Р. Образование и магнитные свойства твердых растворов $\text{CuCr}_{1-x}\text{Mn}_x\text{S}_2$ // *Неорганические материалы*.- 2002, Т. 38, № 5.- С.548-550.
40. Almkhmetov R.F., Yakshibayev R. A., Kutesheva R.M., Gabitov E. V., Abdullin A. R. Structural properties and ionic conductivities of $\text{CuCr}_{1-x}\text{V}_x\text{S}_2$ solid solutions // *Physica status solidi*. - 2003, Vol. 236, №.1. - P. 29-33.
41. Almkhmetov R.F., Yakshibayev R. A., Kutesheva R.M., Abdullin A. R. X-ray stude of the polarization Cu-cations in CuBr // *Physica status solidi*. -2003, Vol. 236, № 3. - P.578-582.
42. Альмухаметов Р.Ф., Кутушева Р.М., Якшибаев Р.А. Образование твердых растворов $\text{CuCr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{Se}_2$ и их свойства // *Вестник Башкирского университета*. - 2002, № 2. - С.24-27.
43. Альмухаметов Р.Ф., Якшибаев Р.А., Кутушева Р.М., Аминева А.А. Структурные особенности твердых растворов $\text{CuCr}_{1-x}\text{V}_x\text{Se}_2$ и ионный перенос // *Вестник Башкирского Университета*. - 2002, №1. - С.39-42.
44. Almkhmetov R.F., Yakshibayev R. A., Kutesheva R.M., Amineva A. Structural properties and ionic conductivity of new $\text{CuCr}_{1-x}\text{V}_x\text{Se}_2$ solid solutions // *Solid State Ionics*. - 2003, Vol.158, №3-4. - P. 409-414.
45. Альмухаметов Р.Ф., Якшибаев Р.А., Кутушева Р.М., Габитов Э.В.,

- Абдуллин А.Р. Исследование фазовых и структурных превращений в иодиде серебра и бромиде меди методом электрохимической ячейки // *Электрохимия*. - 2003, т. 39, № 4. - С.460-463.
46. Альмухаметов Р.Ф., Якшибаев Р.А., Кутушева Р.М. Образование и свойства твердых растворов $\text{CuCr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{Se}_2$ // *Неорганические материалы*. - 2003, т.39, № 10. - С.1035-1038.
 47. Абрамова Г.М., Воротынов А.М., Петраковский Г.А., Киселев Н.И., Великанов Д.А., Бовина А.Ф., Альмухаметов Р.Ф., Якшибаев Р.А., Габитов Э.В. Электронный переход в интеркалированном дисульфиде CuCrS_2 // *Физика твердого тела*. - 2004, Т.46, №12. – С. 2151-2154.
 48. Abramova, G.M., Petrakovskii G.A., Velikanov D.A., Vorotynov A.M., Kiselev N.I., Almukhametov R.F. Magnetic transitions in the layered $\text{CuV}_x\text{Cr}_{1-x}\text{S}_2$ // "Trends in magnetism": Abstract book, Euro-Asian Symposium ESTMAG-2004, Krasnoyarsk, Russia, August 24-27, 2004. - p.165.
 49. Альмухаметов Р.Ф., Якшибаев Р.А., Кутушева Р.М. Роль химической связи и размерного фактора в быстром ионном переносе в твердых электролитах на основе ZrO_2 // «Порядок, беспорядок и свойства оксидов»: Сборник трудов 7 Международного симпозиума. - Сочи, 2004. - С.9-10.
 50. Альмухаметов Р.Ф., Якшибаев Р.А., Горбенко А.П., Гафуров И.Г. Ионный перенос в твердых электролитах с каркасной структурой // «Порядок, беспорядок и свойства оксидов»: Сборник трудов 8 Международного симпозиума. - Сочи, 2005. - Ростов на Дону: Изд-во РГПУ. – 2005. - С.13-16.
 51. Abramova G.M., Petrakovskii G.A., Velikanov D.A., Vorotynov A.M., Kiselev N.I., Almukhametov R. F., Sokolov V. V. Magnetic transitions in the layered $\text{CuV}_x\text{Cr}_{1-x}\text{S}_2$ // *The Physics of Metals and Metallography*. – 2005. - V.99, Suppl. 1, P. S137-S140.
 52. Abramova G., Petrakovskii G., Velikanov D., Sokolov V., Almukhametov R., Nikil'skii V. Metall-dielectric transition and magnetic properties of the layered $\text{CuV}_x\text{Cr}_{1-x}\text{S}_2$ disulfides. *Physics of Electronic Materials: 2nd International Conference Proceedings*. Kaluga, Russia, May 24-27, 2005. V.1/Ed. K.G.Nikiforov. - Kaluga: KSPU Press, 2005. - P.177-179.
 53. Abramova G.M., Petrakovskii G.A., Vorotynov A.M., Velikanov D.A., Vasil'ev V.N., Sokolov V.V., Almukhametov R.F., Szymczak R.. Magnetic and electronic transitions in copper disulfides $\text{CuV}_x\text{Cr}_{1-x}\text{S}_2$: Book of Abstracts MISM'2005. Moscow International Symposium on Magnetism. M.V.Lomonosov Moscow State University June 25-30. – Moscow: M.V.Lomonosov MSU Press, 2005. - P.663-664.
 54. Абрамова Г. М., Петраковский Г.А., Воротынов А.М., Киселев Н.И., Великанов Д.А., Шимчак Р., Бовина А.Ф., Альмухаметов Р. Ф., Никольский В.С. Колоссальное магнитосопротивление в интеркалированном дисульфиде $\text{CuV}_x\text{Cr}_{1-x}\text{S}_2$ ($x \sim 0.1$). Актуальные

проблемы физики твердого тела: Сборник докладов Международной научной конференции. А43, 26-28 окт.2005 г. Минск/Ред. Олехнович Н.М., - Минск: Изд. центр БГУ, 2005. Т1, В 2т.- С. 487-489.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Benkaddour M., Conflant P., Drache M., Steil M.C. Evolution of microstructure and impedance upon the sintering of a Bi-Pr-V-based fluorite-type oxide conductor // *Solid State Ionics*. 2002. V.146. P.175-184.
2. Yao T., Uchimoto Y., Kinuhata M., Inagaki T., Yoshida H. Crystal structure of Ga-doped $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$ and its oxide ion conductivity // *Solid State Ionics*. 2000. V.132. P.189-198.
3. Hayashi H., Inaba H., Matsuyama M., Lan N.G., Dokiya M., Tagawa H. Structural consideration on the ionic conductivity of perovskite-type oxides // *Solid State Ionics*. 1999. V.122. P.1-15.
4. Иванов-Шиц А.К., Муринов И.В. Ионика твердого тела. – С.П.(б): Из-во С.П. ун-та, 2000. - 616 с.
5. Чеботин В.Н. Физическая химия твердого тела. М.: Химия, 1982, 320 с.
6. Flygare W.H., Huggins R.A. Theory of ionic transport in crystallographic tunnels // *J/Phys. and Chem. Solids*. 1973. V.34, N4. p.1199-1204.
7. Hong H.Y.P. Crystal structures and crystal chemistry in the system $\text{Na}_{1+x}\text{Zr}_2\text{Si}_x\text{P}_{3-x}\text{O}_{12}$ // *Mater. Res. Bull.* 1976. V.11. N2. p.173-182.
8. Hong H.Y.P. Crystal structure and ionic conductivity of $\text{Li}_{14}\text{Zn}(\text{GeO}_4)_4$ and other Li^+ -superionic conductors // *Mater. Res. Bull.* 1978. V.13. N2. p.117-124.
9. Secco R. A., Secco E.A., Qi Chen. Pressure-temperature studies on conductivity of TiX ($X=\text{Cl, Br, I}$) compounds: I: phase diagram, II: ionic mobility. *Solid State Ionics*. 1998. V.110. p.283-292.
10. Radzilowski R.H., Kummer J.T. The hydrostatic pressure dependence of the ionic conductivity of β -alumina // *J. Electrochem. Soc.* 1971. V.118. N5. p.714-716.
11. Yoshida H., Deguchi H., Miura K., Horiuchi M., Inagaki T. Investigation of the relationship between the ionic conductivity and the local structures of singly and doubly doped ceria compounds using EXAFS measurement // *Solid State Ionics*. 2001. V.140. P.191-199.
12. Kimton J., Randle T.H., Drennan J. Investigation of electrical conductivity as a function of dopant-ion radii in the systems $\text{Zr}_{0.75}\text{Ce}_{0.08}\text{M}_{0.17}\text{O}_{1.92}$ ($M=\text{Nd, Sm, Gd, Dy, Ho, Y, Er, Yb, Sc}$) // *Solid State Ionics*. 2002. V.149. P.89-98.
13. Kummer J.T. β -Alumina electrolytes // *Progress in solid state chemistry*. Oxford: Pergamon press. 1972. V.7. p.141-175.
14. Самсонов Г.В. Физико-химические свойства элементов. Киев. 1965.
15. Справочник химика. т.1. Л.: Химия. 1971.- 1072 с.

-
16. Hayashi H., Inaba H., Matsuyama M., Lan N.G., Dokiya M., Tagawa H. Structural consideration on the ionic conductivity of perovskite-type oxides // *Solid State Ionics*. 1999. V.122. P.1-15.
17. Леонова Л.С., Ткачева И.С., Берестенко В.И., Москвина Е.И., Укше Е.А. Проводимость твердых электролитов $\text{Na}_5\text{MSi}_4\text{O}_{12}$ // *Электрохимия*. 1979. Т.15. №9. С.1389-1392.
18. Леонова Л.С., Ткачева И.С., Укше Е.А. Электрохимические свойства твердого электролита – комплексного метасиликата натрия и диспрозия // *Электрохимия*. Т.23. №1. С.130-135
19. Атовмян Л.О., Филипенко О.С., Пономарев В.И., Леонова Л.С., Ткачева И.С., Укше Е.А., Димитрова О.В., Литвин Б.Н. Твердые электролиты $\text{Na}_5\text{TRSi}_4\text{O}_{12}$ с TR = Yb, Ho, Dy. Кристаллическая структура и ионная проводимость в температурном интервале 300-600 К // *Докл. АН СССР*. 1981.Т.261. №4. С.874-878.
20. Castro-Garcia S., Castro-Couceiro A., Senaris-Rodriguez M.A., Soulette F., Julien C. Influence of aluminum doping on the properties of LiCoO_2 and $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_2$ oxides // *Solid State Ionics*. 2003. V.156. P.15-26.
21. Matsumoto H., Yonezawa K., Iwahara H. Li ion conduction in LiLnSiO_4 (Ln=La, Nd, Sm, Eu, Gd, Dy) sinters // *Solid State Ionics*. 1998. V.113-115. p.79-87.
22. Физические величины. Справочник. Под ред. И.С. Григорьева, Е.З. Мейликова. М.: Энергоатомиздат. 1991.- 1232 с.