

На правах рукописи

БИККУЛОВА НУРИЯ НАГИМЬЯНОВНА

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА, ДИНАМИКА РЕШЕТКИ  
И ИОННЫЙ ПЕРЕНОС В СУПЕРИОННЫХ  
ПРОВОДНИКАХ НА ОСНОВЕ ХАЛЬКОГЕНИДОВ  
МЕДИ И СЕРЕБРА

01.04.07 – физика конденсированного состояния

А В Т О Р Е Ф Е Р А Т  
диссертации на соискание ученой степени  
доктора физико-математических наук

Уфа – 2005

Работа выполнена на кафедрах общей физики Башкирского государственного  
университета и Стерлитамакской  
государственной педагогической академии

Научный консультант: доктор физико-математических наук,  
профессор  
Якшибаев Роберт Асгатович

Официальные оппоненты: доктор физико-математических наук,  
Тарасов Анатолий Яковлевич

доктор физико-математических наук,  
профессор  
Скалдин Олег Алексеевич

доктор физико-математических наук,  
профессор  
Гордеев Виктор Александрович

Ведущая организация: Уральский государственный  
университет

Защита состоится «\_\_\_» \_\_\_\_\_ 2005г. в \_\_\_ час. \_\_\_ мин.  
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.

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке ИФМК УНЦ  
РАН.

Автореферат разослан «\_\_\_» \_\_\_\_\_ 2005 г.

Ученый секретарь  
диссертационного совета Д 002.099.01,  
к.ф.-м.н, с.н.с.

Ломакин Г.С.

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность темы.** Одной из важнейших задач современной физики конденсированного состояния является синтез и изучение свойств новых перспективных материалов со смешанной ионно-электронной проводимостью. Особый интерес для фундаментальных исследований и прикладных разработок представляют суперионные проводники, в которых высокая ионная проводимость проявляется на фоне преобладающей электронной проводимости. Наличие высокоподвижной ионной и электронной подсистем в смешанных проводниках и их взаимодействие при наложении внешних полей приводит к принципиально новым эффектам, что существенно расширяет область возможных применений суперионных материалов со смешанной ионно-электронной проводимостью. Суперионные проводники находят широкое применение в качестве электродных материалов, составных элементов аналоговых интеграторов, твердотельных топливных элементов, ионистров, электрохромных визуализаторов, ионоселективных электродов, функциональных датчиков, причем область их использования постепенно расширяется.

Несмотря на все возрастающее количество данных, свидетельствующих о реализации суперионного состояния в большом классе соединений, до сих пор не существует более или менее последовательных представлений о конкретных механизмах ионного переноса в суперионных проводниках и не выявлены главные факторы, способствующие формированию такого состояния. По-существу, это необычное состояние вещества, в котором некоторые ионы имеют подвижность почти такую же, как и в жидкости, в то время как другие сохраняют свое регулярное положение в кристалле. Поэтому с позиций изучения закономерностей формирования конденсированных сред суперионные проводники - очень важное звено в цепи усложняющихся объектов. Они могут рассматриваться, в некотором отношении, как промежуточные структуры между жидким и кристаллическим состоянием, причем степень разупорядочения этих структур с повышением температуры меняется.

В плане изучения кристаллохимических и ионно-транспортных характеристик суперионных проводников со смешанной ионно-электронной проводимостью ощущается явный недостаток установленных корреляций между составом, структурой, динамикой решетки и свойствами ионного переноса, что обусловлено отсутствием систематических исследований этого класса соединений.

Возможно, что одним из важнейших факторов перехода в суперионное состояние в твердотельных соединениях при изменении температуры или состава является изменение характера химической связи, а также степени взаи-

модействия жесткого остова с разупорядоченной подрешеткой. Среди факторов, влияющих на формирование суперионного состояния, можно выделить следующие: взаимодействие в подрешетке подвижных ионов; особенности структуры жесткого остова; характер взаимодействия подвижного и жесткого остовов; ангармонизм тепловых колебаний кристаллической решетки; электрон-фононное взаимодействие, определяющееся природой взаимодействующих атомов. Не ясно, какой из этих факторов является критически важным и обеспечивающим возможность реализации суперионного состояния.

Сложность наблюдаемого явления требует проведения экспериментальных исследований для выявления общих закономерностей, присущих природе ионного переноса, на модельных соединениях с относительно простой кристаллической структурой, состав которых можно менять и контролировать. С точки зрения изучения влияния различных факторов на фазовые переходы в суперионное состояние, наиболее подходящими представляются халькогениды меди и серебра и их твердые растворы. Этому способствует широкая возможность варьирования концентрации и природы внедряемого компонента при сохранении основного структурного мотива исходного соединения.

С целью выявления закономерностей, вытекающих из общности физико-химической природы ионного переноса в разнородных материалах, установления связи между составом, структурой, динамикой решетки и свойствами смешанных ионно-электронных проводников при переходе из суперионного в несуперионное состояние в качестве модельных объектов выбраны три типа проводников:

а) материалы с собственным структурным разупорядочением – классические суперионные проводники со смешанной ионно-электронной проводимостью,  $\text{Cu}_{2-8}\text{Se}$  и  $\text{Cu}_{2-8}\text{Te}$ , в которых возможен обмен между ионами жесткого остова, образованного анионами, частью катионов и подвижной катионной подсистемой;

б) твердые растворы структурно разупорядоченных систем  $\text{Cu}_2\text{Se}-\text{Ag}_2\text{Se}$ ,  $\text{Cu}_2\text{Te}-\text{Ag}_2\text{Te}$  и  $\text{Li}_{0.25}\text{Cu}_{1.75}\text{Se}$ , где ионный перенос осуществляется двумя сортами катионов;

в) интеркалатные соединения  $\text{Ag}_x\text{ZrX}_2$  ( $\text{X}=\text{Se}, \text{Te}$ ), в которых ионный перенос осуществляется интеркалированными катионами.

Ярко выраженные суперионные свойства, простота структуры, возможность применения как физических, так и электрохимических методов исследования делают эти соединения удобными объектами для проверки различных теоретических моделей ионного переноса в системах с собственным и примесным разупорядочением. Изучение изменения локального окружения методами ЯМР и EXAFS (протяженная тонкая структура поглощения рентгеновских лучей) позволяет выявить влияние взаимодействия в подвижной подсистеме на

параметры ионного переноса. Исследование фононного спектра в зависимости от температуры дает возможность проанализировать влияние состава и характера легирования на состояние жесткого остова и подвижной подсистемы при переходе в суперионное состояние.

К настоящему времени недостаточно подробно изучена динамика решетки суперионных проводников, фазовые переходы и влияние различных факторов на параметры ионного переноса в суперионном состоянии смешанных ионно-электронных проводников. В то же время публикации, посвященные исследованию динамики решетки и кристаллической структуры твердых растворов, до начала данной работы отсутствовали. Это объясняется несколькими причинами: во-первых, трудностями синтеза и контроля состава смешанных ионно-электронных проводников; во-вторых, необходимостью проведения исследований динамики решетки и кристаллической структуры, электрофизических измерений в вакууме, поскольку при высоких температурах на воздухе происходит интенсивное окисление соединений. Поэтому динамика решетки суперионных проводников в основном исследовалась для чисто ионных проводников при комнатной температуре и в несуперионной фазе.

На основании вышеизложенного следует, что изучение суперионных проводников со смешанной ионной и электронной проводимостью является актуальной задачей, как в плане развития научных представлений об ионном переносе, так и в связи с перспективами их практического применения.

**Цель работы** – выявить общие закономерности, присущие ионному переносу в суперионных проводниках на основе халькогенидов меди и серебра, развить представления о процессах быстрого ионного переноса в классе структурно-разупорядоченных соединений, используя комплексные данные, полученные при изучении кристаллической структуры и динамики решетки, и определить роль взаимодействия ионов жесткого остова и подвижной подсистемы в формировании суперионного состояния.

В работе решались следующие **конкретные задачи**.

1. Систематическое изучение фазовых диаграмм, термодинамических параметров и закономерностей фазообразования в квазибинарных разрезах и трехкомпонентных системах в широком интервале температур и составов.

2. Изучение особенностей фазовых переходов, кристаллической структуры соединений с разным отклонением от стехиометрии в зависимости от состава и температуры.

3. Исследование зависимости ионной и электронной составляющей проводимости и параметров ионного переноса от состава, степени нестехиометричности, характера разупорядочения и температуры. Определение пара-

метров ионного и электронного переноса в неизотермических условиях в зависимости от температуры и состава.

4. Изучение диффузионных явлений в смешанных ионно-электронных проводниках. Определение коэффициентов сопряженной диффузии ионов и электронов, коэффициентов самодиффузии в зависимости от состава, температуры

5. Исследование динамики решетки и ближнего порядка методами неупругого рассеяния нейтронов, ЯМР, EXAFS в селенидах меди и твердых растворах на его основе.

6. Определение физического механизма ионного переноса в суперионных проводниках на основе халькогенидов меди и серебра.

**Основные положения, выносимые на защиту.**

1. Переход в суперионное состояние в халькогенидах серебра и меди или представляет собой «размытый» фазовый переход первого рода, или осуществляется через последовательность структурных превращений, приводящих к повышению симметрии решетки.

2. Температура фазового перехода в суперионное состояние в твердых растворах зависит от степени легирования и природы легирующей примеси.

3. Локальное окружение атомов меди в селениде меди при переходе из несуперионной фазы в суперионную и с отклонением от стехиометрии практически не меняется. Переход в суперионное состояние связан с перестройкой анионного остова.

4. Мягкие моды в халькогенидах меди и серебра имеют акустическую природу.

5. Вид фононного спектра суперионных проводников характеризуется высокой плотностью состояний в области малых частот.

6. Вклад «чужеродных» катионов в ионный перенос в суперионном состоянии структурно-разупорядоченных твердых растворов связан с замещением «чужеродными» катионами более подвижной, слабо связанной с катион – анионным остовом, части катионов.

7. Энергия активации ионной проводимости включает только энергию активации миграции. Значения факторов корреляции Хейвена для твердых растворов близки к таковым для бинарных соединений, что указывает на схожесть механизмов диффузии в том и другом случаях.

8. Физический механизм ионного переноса в суперионных проводниках на основе халькогенидов меди и серебра, в котором основную роль играет процесс «туннелирования» катионов.

**Научная новизна.** Проведены комплексные исследования влияния температуры и состава на структуру, динамику решетки, фазовые переходы, фазовые диаграммы и параметры ионного переноса в смешанных ионно-

электронных проводниках  $\text{Cu}_{2-8}\text{Se}$ ,  $\text{Cu}_{2-8}\text{Te}$ ,  $\text{Ag}_2\text{Te-Cu}_2\text{Te}$  в сравнении с твердыми растворами системы  $\text{Ag}_2\text{Se-Cu}_2\text{Se}$  и интеркалатными соединениями систем  $\text{Ag-ZrSe}_2$  и  $\text{Ag-ZrTe}_2$ . Применение наряду с обычными методами физики твердого тела методов электрохимии твердых электролитов, нейтронографии, ЯМР и EXAFS позволило получить ряд важных результатов и выявить следующие закономерности, характерные для суперионного состояния смешанных ионно-электронных проводников.

Впервые изучена динамика решетки в суперионном и несуперионном состояниях при различных температурах для халькогенидов меди и серебра и их твердых растворов. Получены спектры неупругого рассеяния нейтронов и плотности фононных состояний для суперионной и несуперионной фазы селенида меди и твердых растворов на его основе. Измерены кривые дисперсии фононов на монокристалле  $\text{Cu}_{1.8}\text{Se}$ , имеющем при комнатной температуре структуру высокотемпературной суперионной фазы. Полученные нами результаты позволили установить, что в данном классе суперионных проводников мягкие моды имеют акустическую природу. Резонансное взаимодействие d-состояний меди и p-состояний халькогена в валентной зоне приводит к экранированию эффективного электрического поля катионов, что значительно понижает активационный барьер и способствует разупорядочению катионной подрешетки. Таким образом, предпосылки для перехода в суперионное состояние имеются уже в несуперионной фазе – ближний порядок и вид фононного спектра мало отличаются в суперионном и несуперионном состояниях и характеризуются большой плотностью фононных мод в области малых частот. Причем, в несуперионном состоянии решетка «мягче», в результате фазового перехода наблюдается сдвиг фононного спектра в область больших частот с одновременным увеличением плотности фононных мод в области малых частот. При этом наблюдаются большие амплитуды тепловых колебаний как атомов подвижной подсистемы, так и остова. Движения катионов и анионов скоррелированы, при искажении локальных кластеров сохраняется общая точечная группа симметрии. Величина энергии активации, частота мягкой моды и, соответственно, величина ионной проводимости определяются электронным строением, соотношением масс подвижного катиона и аниона, поляризуемостью и степенью ионности их связи. Взаимодействие жесткого остова с подвижной катионной подсистемой играет решающую роль при возникновении суперионного состояния.

Детально впервые изучен размытый фазовый переход на примере монокристалла селенида меди  $\text{Cu}_{1.8}\text{Se}$  и уточнена структура несуперионной фазы селенида меди. Исследована тонкая структура твердого раствора  $\text{Li}_{0.25}\text{Cu}_{1.75}\text{Se}$  в широком интервале температур методом упругого рассеяния нейтронов. Показано, что при легировании селенида меди литием и серебром

происходит замещение части ионов меди, находящихся в тригональных позициях.

Впервые изучены фазовые диаграммы систем  $\text{Ag-ZrX}_2$  ( $\text{X}=\text{Se,Te}$ ), синтезированы интеркалатные соединения  $\text{Ag}_x\text{ZrSe}_2$  и  $\text{Ag}_x\text{ZrTe}_2$ , исследованы их кристаллическая структура и электронные свойства. Также уточнены фазовые диаграммы систем  $\text{Cu}_2\text{Se-Ag}_2\text{Se}$ ,  $\text{Cu}_2\text{Te-Ag}_2\text{Te}$  и изучены структуры их твердых растворов.

Впервые выполнены систематические исследования ионного переноса, ионной термоэдс и коэффициента сопряженной химической диффузии ионных и электронных носителей в  $\text{Cu}_2\text{Te}$  и твердых растворах системы  $\text{Cu}_2\text{Te-Ag}_2\text{Te}$  в зависимости от состава, температуры и степени дефектности катионной подрешетки. Проведено разделение парциальных составляющих проводимостей по ионам серебра и меди. Установлено, что в структурно-разупорядоченных твердых растворах ионный перенос осуществляется преимущественно «чужеродными» катионами. Показано, что увеличение содержания серебра в твердых растворах приводит к росту значений коэффициентов диффузии радиоактивных изотопов  $^{110}\text{Ag}$ . Значения факторов корреляции Хейвена для твердых растворов  $H_R < 1$  и близки к значениям факторов корреляции для бинарных соединений, что указывает на схожесть механизмов диффузии в том и другом случаях и свидетельствует о кооперативном характере движения. На основе анализа литературных и полученных в данной работе экспериментальных результатов предложен физический механизм ионного переноса в смешанных ионно-электронных проводниках.

**Достоверность** результатов определяется тем, что они получены с использованием стандартных и современных экспериментальных методов измерений и расчетов.

**Научная и практическая значимость** работы заключается в получении важных результатов, необходимых для развития фундаментальных положений физики конденсированного состояния о явлении ионного переноса в суперионных материалах со смешанной ионно-электронной проводимостью.

Показана возможность использования физических методов исследования для получения информации о динамике кристаллической решетки в суперионном и несуперионном состояниях.

Существует определенная связь между локальным окружением ионов, видом фононного спектра, структурными характеристиками жесткого остова, степенью разупорядоченности подрешетки и параметрами ионного переноса. Установлены особенности изменения температуры фазового перехода в суперионное состояние и закономерности фазообразования в многокомпонентных системах в зависимости от природы легирующих элементов в твердых растворах. Полученные кривые дисперсии и обобщенный фононный спектр

могут быть использованы при построении теоретических моделей суперионной проводимости в аналогичных классах соединений. Результаты исследований кристаллической структуры могут быть использованы при расчетах зонной структуры изученных соединений.

Отработана технология синтеза однофазных смешанных ионно-электронных проводников на основе халькогенидов меди и серебра и их твердых растворов.

Полученные при изучении фазовых диаграмм результаты пополняют базу справочных данных о состоянии сложных многокомпонентных систем.

Экспериментальные зависимости коэффициентов химической диффузии от состава и температуры могут быть использованы для выбора оптимальных режимов при синтезе и гомогенизации подобных соединений

Выявленные закономерности позволяют вести целенаправленный синтез суперионных проводников с заданными характеристиками, предсказывать их свойства и управлять температурой фазовых переходов.

Диссертационная работа выполнена в рамках исследований, проводимых на кафедрах общей физики Башкирского государственного университета и Стерлитамакской государственной педагогической академии и в лаборатории «Физико-химической механики гетерогенных систем» Стерлитамакского филиала АН РБ, в соответствии с координационным планом НИР АН СССР по теме 2.6.3.3. «Связь между составом и строением твердых электролитов и их электропроводность» на 1987-1990 г. (гос. рег. № 01870085298), при поддержке грантов РФФИ: № 01-02-96017, № 01-03-32620, № 01-03-96502, Министерства промышленности, науки и технологий РФ по гранту поддержки уникальных установок России, Межвузовских грантов № 143/17-00 и 143/17-01.

**Апробация работы.** Основные результаты исследований докладывались и обсуждались на VI Всесоюзной конференции по химии, физике и техническому применению халькогенидов (Тбилиси, 14-17 окт. 1983 г.), III Всесоюзном совещании по химии и технологии халькогенов и халькогенидов (Караганда, 24-26 сент. 1986 г.), III Всесоюзной конференции «Термодинамика и материаловедение полупроводников» (Москва, 9-10 дек. 1986 г.), IX Всесоюзной конференции по физической химии и электрохимии ионных расплавов и твердых электролитов (Свердловск, 20-22 окт. 1987 г.), XV конгрессе Международного общества кристаллографии (Бордо, Франция, 1990 г.), V конференции «Сверхпластичность неорганических материалов» (Уфа, май. 1992г.), X Международной конференции по ионике твердого тела (Сингапур, 3-8 декабря 1995 г.), XIII Международном совещании по рентгенографии минерального сырья (Белгород, 17-20 октября 1995г.), XI Международной конференции по ионике твердого тела (Гонолулу, Гавайи, США, 16-2 ноября 1997 г.), XI конференции по физической химии и электрохимии расплавлен-

ных и твердых электролитов (Екатеринбург, 25-29 января 1998 г.), Втором Уральском кристаллографическом совещании. «Кристаллография-98» (Сыктывкар, 17-19 ноября 1998 г.), Региональной конференции "Резонансные и нелинейные явления в конденсированных средах" (Уфа, 25-26 ноября 1999 г.), XVI совещании по использованию рассеяния нейтронов в исследованиях конденсированного состояния (Обнинск, 13-17 сент. 1999), международных симпозиумах ОМА – 2001 (24-26 сентября 2001 г., г. Сочи), SPDS-2002 (27 августа по 2 сентября 2002 г., г. Сочи), ОМА-2002 (4-7 сентября 2002 г., г. Сочи), ODPO-2002 (9-12 сентября 2002, г. Сочи), ОМА-2003 (2-5 сентября 2003 г. Сочи), ODPO-2003 (сентябрь, 2003, г. Сочи), ОМА-2004 (6-10 сентября, 2004, г. Сочи), Международной научной конференции «Спектральная теория дифференциальных операторов и родственные проблемы», (28-31 июня 2003 г., г. Стерлитамак), Международной конференции по современным проблемам физики (июнь, 2003, г. Дубна), Международной конференции по физике низких температур (июнь 2003, г. Екатеринбург), ICDD-Ekaterinburg workshop «ICDD: POWDER DIFFRACTION FILE AND GRANT-IN-AID» (29 September - 2 October, 2003). на XVIII Совещании по использованию рассеяния нейтронов в исследованиях конденсированного состояния (октябрь, 2004, г. Заречный), IV Workshop on Investigations at the IBR-2 Pulsed Reactor (June 15-18, 2005, Dubna).

**Вклад соискателя.** Автор диссертации лично выбрал и сформулировал направление исследований, разработал и создал часть необходимых экспериментальных установок, проводил эксперименты, руководил научной работой аспирантов, определял постановку задачи, интерпретировал результаты и написал статьи.

**Публикации.** Основное содержание диссертации опубликовано в 50 работах, из них 18 статей изданы в центральной и зарубежной печати.

**Структура и объем работы.** Диссертация состоит из введения, 6 глав, заключения, списка литературы, содержащего 301 наименование. Работа изложена на 347 страницах машинописного текста, включая 138 рисунков и 70 таблиц.

## СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

**Во введении** обоснована актуальность темы диссертации, сформулированы цели и основные задачи исследований, научная новизна и практическая ценность полученных результатов, перечислены основные положения, выносимые на защиту.

**В первой главе** проводится анализ современного состояния исследований суперионных проводников. Наиболее изученными являются соедине-

ния с чисто ионной проводимостью. Бурное развитие исследований, связанных с суперионными проводниками, началось в конце 60-х годов. Непосредственным импульсом к этому во многом послужил синтез соединения  $\text{Ag}_4\text{RbI}_5$  и его последующее использование в качестве твердого электролита в батареях, предназначенных для работы в экстремальных условиях (преимущества: миниатюрность, механическая прочность, надежность). Соединение  $\text{Ag}_4\text{RbI}_5$ , обладающее уже при комнатной температуре ионной проводимостью  $0,3 \text{ (Ом см)}^{-1}$ , и сейчас является одним из рекордсменов среди суперионных проводников.

Вместе с тем, проблема суперионной проводимости возникла в физике уже до синтеза указанного соединения. Еще в работах Тубандта и Лорентца было установлено, что твердый йодид серебра в противоположность хлориду и бромиду обладает чрезвычайно высокой ионной проводимостью в том твердом состоянии, которое теперь называют  $\beta$  - фазой. Суперионное состояние возникает при температуре 420 К и сопровождается увеличением проводимости более чем на три порядка. Это изменение происходит в результате фазового перехода, сопровождающегося разупорядочением одной из подрешеток кристалла. Переход в суперионную фазу может происходить при строго фиксированной температуре, как в йодиде серебра, или постепенно в широком интервале температур, как для  $\text{PbF}_2$ ,  $\text{CaF}_2$ . В любом случае, переход I рода или размытый фазовый переход, происходящий в некотором температурном интервале, приводит к разупорядочению одной из ионных подрешеток кристалла. Суперионная фаза характеризуется, с точки зрения структуры, наличием мобильной подрешетки и остова. Остов образуют непроводящие ионы. Разупорядоченность проводящей подрешетки в разных соединениях может быть либо полной – ионы не имеют определенных положений, либо частичной – часть ионов подвижной подрешетки совместно с непроводящими ионами создает жесткий остов, а остальные статистически распределены по правильным позициям данной решетки.

При этом, суперионное состояние наряду с разупорядоченностью одной из подрешеток характеризуется высокими значениями ионной проводимости ( $10^{-3} \text{ Ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$  и выше), малыми значениями энергии активации ионной проводимости и диффузии (0.05-0.4эВ), высокими значениями коэффициентов химической диффузии и самодиффузии. Значение коэффициента Хейвена  $H_R$  для разных суперионных проводников может иметь значения  $0.15 < H_R < 1$ . Наблюдаемые значения коэффициента Хейвена не всегда удается объяснить на основе существующих теоретических моделей движения ионов.

Твердые растворы, полученные на основе известных суперионных проводников, также являются суперионными проводниками, причем при

изовалентном замещении подвижной подсистемы оба сорта катионов участвуют в ионном переносе. Эти соединения на сегодняшний день являются наименее исследованными с точки зрения структуры, динамики решетки, фазовых переходов, ионного и электронного переноса, влияния отклонения от стехиометрии, состава, вклада различных ионов в общий ионный перенос. Неисследованным остается на сегодня вопрос о роли жесткого остова и его взаимодействия с подвижной подсистемой ионов при возникновении суперионного состояния.

Явление ионного переноса наблюдается также в интеркалатных соединениях. Интеркалаты на основе слоистых дихалькогенидов переходных металлов представляют собой соединения, описываемые формулой:  $\text{Me Y//X}_2$ , где Me – металл - интеркалант, Y – переходный металл IV-VI группы, X – халькоген, например: S, Se, Te. В этих соединениях ионный перенос осуществляется ионами, внедренными в промежутки между слоями халькогена (так называемые Ван-дер-Ваальсовы щели). Несмотря на то, что исследования в области интеркалатных соединений непрерывно расширяются, условия образования и свойства интеркалатных материалов в настоящее время нельзя считать достаточно изученными.

Фазовые переходы в кристаллах с перестройкой кристаллической решетки вызывают изменения фононного спектра. Исследования суперионных проводников методами неупругого рассеяния нейтронов обнаруживают наличие мягких фононных мод в несуперионной фазе различных твердых электролитов, природа которой не ясна, и разные исследователи связывают ее с подвижными катионами, участвующими в ионной проводимости.

Для объяснения ионного переноса в суперионных проводниках существует большое разнообразие равноценных моделей ионного переноса. Это свидетельствует о том, что в рамках поставленной проблемы все еще не удается выделить главный фактор, являющийся ответственным за формирование и стабильность суперионного состояния. Моделированием методами молекулярной динамики и Монте-Карло также не удается с единой точки зрения описать процессы, происходящие в суперионных проводниках.

Изучение физических причин, приводящих к образованию разупорядоченных фаз, продолжает оставаться на сегодня одним из перспективных научных направлений, связанных с суперионными проводниками.

Успех в исследовании суперионных проводников видится в умелом сочетании традиционных методов исследования твердых электролитов с современными методами физики твердого тела. Для более детального изучения механизма ионного переноса в смешанных ионно-электронных проводниках необходимо привлечь ряд современных экспериментальных методов исследования твердых тел, таких как ядерный магнитный резонанс, нейтро-

нография (упругое и неупругое рассеяние нейтронов), EXAFS (протяженная тонкая структура поглощения рентгеновских лучей) и т.д.

Исходя из этого обосновывается выбор объектов исследования и формулируются основные задачи исследования.

**Вторая глава** посвящена объектам и методам экспериментальных исследований.

Исходными материалами для получения халькогенидов меди и серебра и их твердых растворов, а также интеркалатов служили теллур (марки ХЧ), селен (марки ОСЧ 17-4), медь, цирконий и серебро чистотой 99,99%. Взвешивание элементов производилось с точностью  $\pm 0,0001$  г; масса навесок составляла 5-20 г.

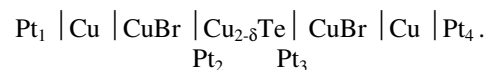
Синтез проводился прямым спеканием соответствующих эквимольных количеств элементов в пирексовых или кварцевых ампулах, вакуумированных до давления  $10^{-3}$  Па. Полученная шихта растиралась затем в агатовой ступке и отжигалась для гомогенизации при температуре 673 К в вакууме  $10^{-3}$  Па в течение 100-200 часов.

Однофазность полученных образцов контролировалась рентгеноструктурным и нейтроноструктурным анализом, их состав определялся методами химического анализа и кулонометрического титрования.

Исследование структуры проводилось методами рентгеноструктурного и нейтронографического анализа, динамики решетки - методом неупругого рассеяния нейтронов и ЯМР, ближнего порядка - методом EXAFS. Для достижения высокой точности и надежности экспериментальных результатов измерения велись на экспериментальных установках ДН-2, ДИН-2ПИ, ФДВР на ИБР-2 (Дубна), Е1, Е2 в НМИ (Берлин), EXAFS в ВЭПП-3 ИЯФ СО РАН (Новосибирск), STOE (Дармштадт) и ДРОН-4-07 (Стерлитамак).

Обработка экспериментальных данных и расчеты структур проведены с помощью стандартных и современных способов анализа и расчета (GSAS [1], VMRIA [2], MRIA [3], Fullprof [4]).

Ионная проводимость исследовалась с помощью ячейки типа



При этом использование CuBr или AgI, являющихся электронными фильтрами в интервале температур 573-723 К, позволяет пропускать через исследуемый образец только ток ионов меди или серебра. Стационарные значения разностей потенциалов, измеряемые между двумя потенциальными зондами Cu | CuBr или Ag | AgI при прохождении через образец постоянного тока, определяются разностью электрохимических потенциалов ионов меди

или серебра и позволяют рассчитать удельную ионную проводимость [5,6]. Степень отклонения от стехиометрии  $\delta$  контролировалась по значению эдс, измеряемой между зондами Pt<sub>1</sub> и Pt<sub>2</sub> (Pt<sub>3</sub> и Pt<sub>4</sub>), с использованием предварительно полученных кривых кулонометрического титрования и изменялась в ходе эксперимента путем пропускания определенного количества заряда через часть ячейки типа Pt<sub>1</sub> | Cu | CuBr | Cu<sub>2- $\delta$</sub> Te | Pt<sub>3</sub>. Для измерения ионной термоэдс вдоль образца в этой ячейке создавался градиент температуры 25-30 К/см. Все высокотемпературные исследования проводились в инертной атмосфере (аргон или азот). Диффузионные параметры вычислялись по кривым установления и спада концентрационной поляризации. Погрешность измерения температуры составляла 1.5 К, коэффициента химической диффузии 2-5%, ионной проводимости 10 %.

**Третья глава** посвящена исследованию фазовых диаграмм, фазовых превращений, кристаллической структуры селенида и теллурида меди. Рассмотрено влияние различных факторов на ионные и электронные свойства теллурида меди. Наибольший интерес в фазовой диаграмме Cu<sub>2- $\delta$</sub> Se вызывает интервал составов  $0 < \delta < 0.25$ , где ярко выражены свойства  $\alpha \rightarrow \beta$  фазового перехода при изменении состава и температуры. Исследования методами рентгеноструктурного анализа и кулонометрического титрования при комнатной температуре позволили определить границы однофазных областей, совпадающих с границами устойчивости суперионного и несуперионного состояний. Для составов  $0.035 < \delta < 0.17$  наблюдается смесь фаз, а составы  $0.17 < \delta < 0.25$  и  $0 < \delta < 0.034$  соответствуют однофазным областям  $\beta$  - и  $\alpha$  - фаз. При этом граница существования кубической фазы для комнатной температуры соответствует составу  $\delta = 0.17$ .

Суперионная фаза селенидов меди индицируется в кубической сингонии, относится к пространственной группе Fm3m (рис. 1а).

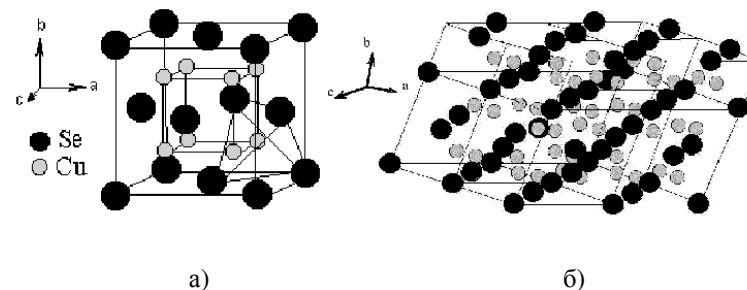


Рис.1. Структура  $\beta$  - Cu<sub>2- $\delta$</sub>  Se (а) и  $\alpha$  - Cu<sub>2</sub>Se (б).

Кристаллическая структура селенидов меди, относящихся при комнатной температуре к супериионной фазе:  $\text{Cu}_{1.75}\text{Se}$ ,  $\text{Cu}_{1.78}\text{Se}$ ,  $\text{Cu}_{1.83}\text{Se}$  уточнялась при помощи программного комплекса GSAS [1] методом полнопрофильного анализа. Как показали результаты расчетов, катионы в супериионной фазе смещены из тетраэдрических позиций ближе к анионам селена, а часть находится в тригональных позициях с координатами  $x=0.370 \div 0.410$ . Существенного перераспределения катионов по позициям в зависимости от состава не наблюдается. Для анионов получены высокие значения коэффициентов тепловых факторов, величина которых с отклонением от стехиометрии растет. Подсистема анионов не является «жесткой» - анионы совершают колебания с большой амплитудой около своих положений равновесия.

Образцы составов  $\text{Cu}_{1.85}\text{Se}$ ,  $\text{Cu}_{1.90}\text{Se}$ ,  $\text{Cu}_{1.95}\text{Se}$  при комнатной температуре представляют собой смесь кубической  $\beta$ -фазы с параметром  $a=5.769(3) \text{ \AA}$ , отвечающим составу  $\text{Cu}_{1.83}\text{Se}$  и низкосимметричной  $\alpha$ -фазы.

Фазовый переход из несупериионной фазы в супериионную был изучен на примере монокристалла нестехиометрического селенида меди  $\text{Cu}_{1.8}\text{Se}$  при охлаждении от 300 К до 150 К и повторном нагреве на спектрометре E2 реактора НМИ (Берлин). Кристалл был ориентирован так, что плоскость (110) совпадала с плоскостью эксперимента, определяемой волновыми векторами падающих и рассеянных нейтронов. На лауэграмме при комнатной температуре (рис.2а, в) наблюдаются рефлексы ГЦК структуры, сверхструктурные рефлексы и широкие полосы диффузного рассеяния вдоль направлений [111]. При понижении температуры происходит расщепление рефлексов кубической фазы (рис.2б). В интервале температур 250 – 180 К наблюдаются рефлексы и низкотемпературной  $\alpha$ -, и высокотемпературной  $\beta$ - фазы, что свидетельствует о том, что в этом интервале температур существует смесь фаз. Переход из несупериионного состояния в супериионное является обратимым (рис. 2в).

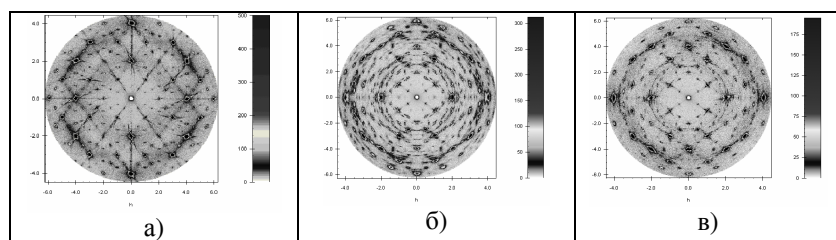


Рис.2. Лауэграммы  $\text{Cu}_{1.8}\text{Se}$  при 300 К (а), 150 К (б) и при повторном нагреве до 300 К (в).

Ярко выраженное диффузное гало, наблюдаемое только в супериионной фазе, является следствием разупорядочения катионной подрешетки и ангармоничности колебаний ионов. Сверхструктурные линии индицируются в кубической сингонии с параметрами элементарной ячейки, кратными параметру основной ГЦК структуры.

Размеры областей когерентного рассеяния низкотемпературной фазы при 150 К составляют величину порядка 17-18 элементарных ячеек.

Соединение  $\text{Cu}_{1.8}\text{Se}$ , при комнатной температуре кристаллизующееся в кубической решетке с параметром  $a=5.763(5) \text{ \AA}$ , при 180 К переходит в моноклинную сингонию с параметрами  $a=7.091(1) \text{ \AA}$ ,  $b=12.352(4) \text{ \AA}$ ,  $c=7.129(3) \text{ \AA}$  и  $\beta=107.54(0) \text{ \AA}$ .

Таким образом, на основе нейтронографических исследований монокристалла нестехиометрического состава селенида меди показано, что структурный переход из несупериионного в супериионное состояние в интервале температур 180-250 К представляет собой размытый фазовый переход I рода. Несупериионную фазу селенидов меди можно рассматривать как искаженную вдоль диагонали ГЦК структуру (рис.1б), при этом нестехиометрический состав имеет моноклинную сингонию, а состав близкий к стехиометрии – триклинную.

Расчет структуры несупериионной фазы селенида меди проведен с помощью программы GSAS [1]. На рис.3 представлены экспериментальная, расчетная и разностная кривые для селенида меди  $\text{Cu}_{1.98}\text{Se}$  при температуре 300 К.

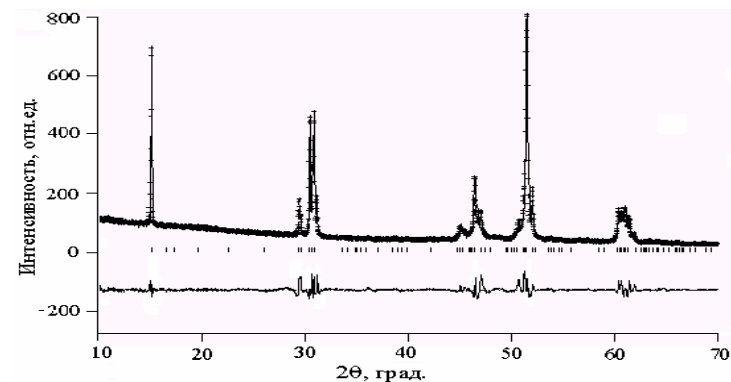


Рис.3. Экспериментальная, расчетная и разностная кривые селенида меди  $\text{Cu}_{1.98}\text{Se}$  при комнатной температуре.



Структурный и фоновый R-факторы, фактор расходимости при расчете дали значения:  $R_{\text{exp}} = 9.44\%$ ,  $R_{\text{wp}} = 13.90\%$ ,  $\chi^2 = 3.45$ . Установлено, что селенид меди  $\text{Cu}_{1.98}\text{Se}$  при 300 К кристаллизуется в триклинной решетке (пр. гр. P-1) с параметрами элементарной ячейки  $a=7,116(5)\text{\AA}$ ,  $b=12,358(2)\text{\AA}$ ,  $c=7,206(8)\text{\AA}$ ,  $\alpha=88,63(7)^\circ$ ,  $\beta=110,53(8)^\circ$ ,  $\gamma=89,69(5)^\circ$  (рис.16).

Согласно литературным данным, фазовая диаграмма селенидов меди при температурах ниже комнатной определена неточно и предположительно имеет вид, представленный на рис.4а. На основе полученных нами экспериментальных данных по кристаллической структуре и особенностям фазовых переходов из несуперионного состояния в суперионное была построена фазовая диаграмма селенидов меди в интервале температур 300-10 К (рис. 4б).

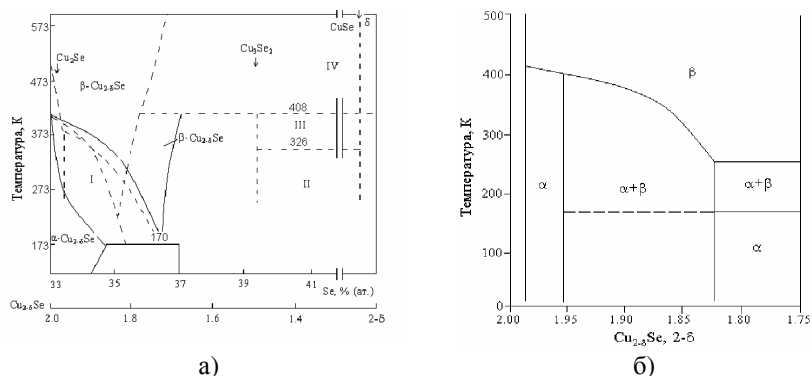


Рис.4. Фазовая диаграмма  $\text{Cu}_{2.8}\text{Se}$ : а) – литературные данные; б) – построенная по результатам исследований.

Фазовый переход, исследованный на примере селенида меди, является характерным для ряда соединений бинарных халькогенидов меди и серебра – так называемый размытый фазовый переход.

Для бинарных халькогенидов меди и серебра, помимо размытых фазовых переходов, могут наблюдаться также переходы типа суперионик-суперионик в пределах одной сингонии или ряд структурных переходов с повышением симметрии решетки.

С целью изучения влияния природы анионной подрешетки на параметры ионного переноса в области и вблизи фазовых переходов были проведены исследования структуры и явлений ионного и электронного переносов в теллуриде меди  $\text{Cu}_{2.8}\text{Te}$  ( $0 \leq \delta \leq 0,08$ ), высокотемпературная кубическая фаза которого является изоструктурной суперионной фазе селенида меди.

Методом кулонометрического титрования определены области гомогенности фаз теллурида меди  $\text{Cu}_{2.8}\text{Te}$  ( $0 \leq \delta \leq 0,08$ ). Установлено, что с повышением температуры протяженность области гомогенности теллурида меди возрастает. Уточнена структура несуперионной фазы теллурида меди  $\text{Cu}_{1.96}\text{Te}$ .

Исследования электрофизических свойств составов  $\text{Cu}_{2.8}\text{Te}$  ( $0 \leq \delta \leq 0,08$ ) в интервале температур от комнатной до 920 К показали, что в теллуридах меди фазовые переходы сопровождаются аномалиями на температурной зависимости ионной и электронной проводимости  $\sigma_c(T)$  и термоэдс  $\alpha_c(T)$ , уменьшается энергия активации ионной проводимости. В отличие от сульфидов, селенидов меди, в теллуриде меди наблюдается повышение температуры фазового перехода в суперионное состояние с отклонением от стехиометрии.

Установлено, что в интервале температур 573-723 К  $\text{Cu}_{2.8}\text{Te}$  претерпевает фазовые превращения I рода. Однако эти превращения не приводят к изменению типа решетки. В интервале температур 573-723 К теллурид меди сохраняет суперионные свойства и в точках фазовых переходов скачкообразно изменяются величины энергии активации ионной проводимости. Замена селена на теллур приводит к повышению температуры фазового перехода в суперионную ГЦК фазу и этой температурой перехода можно управлять, меняя состав.

Показано, что ионная проводимость в теллуриде меди обусловлена частью слабосвязанных с жестким ионным остовом катионов. Поэтому энергия активации ионной проводимости включает только энергию активации подвижности, и теплота переноса ионов, вычисленная из коэффициента ионной термоэдс, сравнима по величине с энергией активации ионной проводимости. Отклонение от стехиометрического состава приводит к уменьшению концентрации подвижных ионных носителей и, соответственно, ионной проводимости при постоянной температуре.

Процессы установления равновесия в образце с градиентом степени нестехиометричности определяются коэффициентом химической диффузии. Получено удовлетворительное согласие для экспериментальных и рассчитанных на основе феноменологической теории зависимостей коэффициентов химической диффузии в  $\text{Cu}_{2.8}\text{Te}$  от степени нестехиометричности.

Известно, что температура фазового перехода в суперионное состояние с кубической ГЦК структурой зависит от отклонения от стехиометрии. При этом в селенидах и сульфидов меди эта температура с отклонением от стехиометрии уменьшается, что приводит к существованию суперионного состояния уже при комнатной температуре. Замена селена на теллур приводит к тому, что переход в суперионное состояние с ГЦК структурой в теллуриде меди проходит через ряд структурных превращений в пределах гексагональ-

ной сингонии. При этом все переходные фазы обладают ионной проводимостью, то есть данные переходы можно рассматривать как переходы типа суперионик – суперионик.

Таким образом, в бинарных соединениях наблюдаются переходы типа суперионик-суперионик и фазовые переходы из несуперионного в суперионное состояние, осуществляющиеся зарождением и ростом одной фазы за счет другой, образуя смесь фаз в некотором интервале температур.

**В четвертой главе** излагаются и обсуждаются результаты систематических исследований влияния состояния катионной и анионной подсистемы на параметры ионного переноса в твердых растворах  $(Cu_{1-x}Ag_x)_2Y$ , где  $Y=S, Se, Te$ . Пока такого рода исследования проведены не достаточно, а они крайне необходимы для выяснения механизма ионного переноса и условий формирования суперионного состояния. Из результатов исследований фазовых диаграмм этих соединений следует, что на основе ГЦК модификации существует неограниченная область твердых растворов выше 473 К. И это обстоятельство дает уникальную возможность, целенаправленно изменяя состав катионной подсистемы, исследовать структуру, параметры ионного переноса, механизм диффузии в твердых растворах в зависимости от температуры и состава.

Предварительно были определены границы растворимости в системе  $Ag_2Se-Cu_2Se$ . Установлено, что в интервале температур 473-673 К границы твердых растворов на основе ГЦК модификации  $Cu_2Se$  лежат между 0-65 мол.%  $Ag_2Se$ , твердых растворов на основе ОЦК модификации  $Ag_2Se$  между 0-25 мол.%  $Cu_2Se$ . В  $(Ag_{1-x}Cu_x)_2Se$  составы с  $0,65 < x < 0,75$  представляют собой смеси твердых растворов.

Установлено, что в системе  $(Ag_{1-x}Cu_x)_2Te$  ( $0 \leq x \leq 1$ ) в интервале температур 473 - 773 К область твердых растворов на основе гранцентрированной решетки с повышением температуры расширяется и при температуре 773 К граница твердой растворимости простирается до состава  $x=0,9$ . Для составов с  $x > 0,5$  обнаружены сверхструктурные линии, которые индицируются также в кубической сингонии с параметрами элементарной ячейки кратными параметру основной ГЦК решетки. Определены коэффициенты термического расширения для твердых растворов  $(Ag_{1-x}Cu_x)_2Te$  ( $0 \leq x \leq 0,9$ ) и  $(Ag_{1-x}Cu_x)_2Se$  ( $0 \leq x \leq 1$ ).

Из систематических исследований параметров ионного переноса в твердых растворах  $(Cu_{1-x}Ag_x)_2Y$ , где  $Y=S, Se, Te$ , следует, что с увеличением концентрации меди в твердых растворах энергия активации ионной проводимости возрастает, абсолютная величина ионной проводимости в интервале исследованных температур уменьшается. Хорошее количественное согласие величин теплоты переноса ионов и энергии активации ионной проводимости

свидетельствует о том, что и в твердых растворах  $(Cu_{1-x}Ag_x)_2Y$ , где  $Y=S, Se, Te$ , как и в бинарных соединениях - халькогенидах меди и серебра, энергия активации ионной проводимости включает в себя только энергию активации миграции. Теплота переноса атомов в твердых растворах практически определяется теплотой переноса катионов.

С увеличением концентрации меди в твердых растворах коэффициент химической диффузии уменьшается. Полученные зависимости  $\bar{D}$  от  $\delta$  для твердых растворов хорошо описываются феноменологической теорией химической диффузии. Показано, что химическую диффузию в твердых растворах  $(Cu_{1-x}Ag_x)_2Y$ , где  $Y=S, Se, Te$  можно описывать, рассматривая катионы меди и серебра как частицы одного сорта.

Установлено, что увеличение содержания серебра в твердых растворах приводит к росту значений коэффициентов диффузии радиоактивных изотопов  $^{110}Ag$ . Значения факторов корреляции Хейвена для твердых растворов  $H_R < 1$  и близки к значениям факторов корреляции для бинарных соединений, что указывает на схожесть механизмов диффузии в том и другом случаях, и свидетельствует о кооперативном характере движения (табл.1).

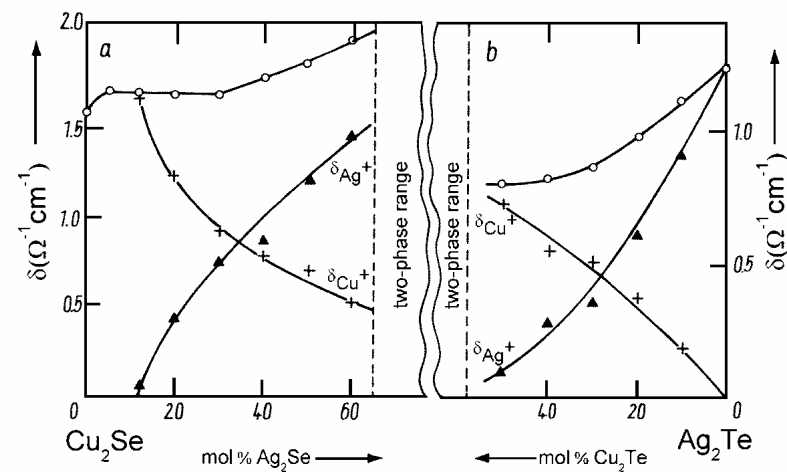


Рис.5. Зависимость общей ионной проводимости и парциальных проводимостей  $\sigma_i^{Ag}$ ,  $\sigma_i^{Cu}$  - от состава в твердых растворах  $(Cu_{1-x}Ag_x)_2Te$  и  $(Cu_{1-x}Ag_x)_2Se$  при температуре 523 К.

Таблица 1. Параметры ионного переноса для системы  $(\text{Cu}_{1-x}\text{Ag}_x)_2\text{Y}$  (Y= Se, Te) при 523 К и  $(\text{Cu}_{1-x}\text{Ag}_x)_2\text{S}$  при 573 К

Состав	$\sigma_i, \text{Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$	$D_i, 10^{-5}\text{см}^2\text{с}^{-1}$	$D_{\text{Ag}}^*, 10^{-5}\text{см}^2\text{с}^{-1}$	f
$\text{Ag}_2\text{Te}$	1,25	1,26	0,93	0,74
$\text{Ag}_2\text{Se}$	3,50	3,10	1,30	0,40
$\text{Ag}_2\text{S}$	4,46	3,69	1,33	0,36
$\text{Cu}_2\text{Te}$	0,30	0,10	-	-
$\text{Cu}_2\text{Se}$	1,51	1,07	0,62	0,58
$\text{Cu}_2\text{S}$	1,60	0,86	0,81	0,94
$\text{AgCuTe}$	0,78	0,70	0,41	0,59
$\text{AgCuSe}$	2,04	1,63	0,56	0,34
$\text{AgCuS}$	2,38	1,78	1,29	0,77
$\text{Ag}_{0,4}\text{Cu}_{1,6}\text{S}$	1,98	1,37	1,06	0,77
$\text{Ag}_{0,8}\text{Cu}_{1,2}\text{S}$	2,25	1,64	1,26	0,77
$\text{Ag}_{1,2}\text{Cu}_{0,8}\text{S}$	2,65	2,05	1,54	0,75
$\text{Ag}_{0,25}\text{Cu}_{1,75}\text{Se}$	1,60	1,16	0,38	0,33
$\text{Ag}_{1,5}\text{Cu}_{0,5}\text{Te}$	0,92	0,89	0,60	0,67

Температурная зависимость коэффициента диффузии радиоактивных изотопов для  $\text{AgCuTe}$  и  $\text{AgCuSe}$  подчиняется экспоненциальному закону с энергией активации, несколько превышающей значение энергии активации проводимости. При этом, для соединений с одинаковой катионной подсистемой величина ионной проводимости выше в соединениях с более легким анионным остовом.

Наличие в катионной подрешетке двух сортов ионов приводит к неодинаковому вкладу различных сортов ионов в ионный перенос (рис.5). Сильное отличие в отношениях парциальных проводимостей для составов  $\text{AgCuSe}$  и  $\text{AgCuTe}$ , обладающих однотипной структурой и близкими значениями параметров элементарной ячейки, объясняется на основе следующих представлений о структурных особенностях матриц твердых растворов. Высокотемпературная ГЦК модификация  $\text{Cu}_2\text{Se}$  и  $\text{Ag}_2\text{Te}$  имеет жесткий каркас, состоящий из анионов и части катионов, в междоузлиях которого распределены оставшиеся катионы как подвижные части решетки. Подвижные катионы могут быть замещены посторонними ионами без нарушения целостности решетки. Поскольку локализованные катионы, входящие в жесткий остов, практически не принимают участия в ионном переносе, то соотношение парциальных ионных проводимостей будет определяться соотношением концен-

траций ионных носителей в подвижной подрешетке. В  $\text{AgCuTe}$  проводимость по ионам серебра мала, так как часть катионов серебра участвует в организации жесткого катион-анионного остова, а в  $\text{AgCuSe}$  жесткий остов образован катионами меди и анионами.

Данное объяснение неодинакового вклада различных сортов ионов в общий ионный перенос подтверждается структурными исследованиями твердых растворов.

Для изучения влияния замещения подвижной подсистемы селенида меди более тяжелым и более легким элементом на структуру и процессы фазовых переходов были выбраны твердые растворы  $\text{Ag}_{0,25}\text{Cu}_{1,75}\text{Se}$ ,  $\text{AgCuSe}$  и  $\text{Li}_{0,25}\text{Cu}_{1,75}\text{Se}$ , содержащие два сорта подвижных катионов. Структурные исследования проведены на нейтронном дифрактометре ДН-2 методом упругого рассеяния нейтронов. Результаты расчета структуры представлены в таблицах 2-5 и рис.6.

Анализ нейтронографических данных показал, что ниже температуры 473 К несуперионная фаза состава  $\text{Ag}_{0,25}\text{Cu}_{1,75}\text{Se}$  отвечает смеси низкотемпературных фаз –  $\text{Cu}_{2-x}\text{Se}$ ,  $\text{Ag}_{2-x}\text{Se}$  и  $\text{AgCuSe}$ . Высокотемпературная суперионная фаза кристаллизуется в кубической ГЦК решетке (пр. гр. Fm3m). Параметр кубической решетки при температурах 473 К, 573 К и 673 К имеет значения  $a=5,8834(3)\text{Å}$ ,  $a=5,919(0)\text{Å}$  и  $a=5,959(1)\text{Å}$ , соответственно.

Из структурных исследований суперионной фазы состава  $\text{AgCuSe}$  при температуре 673 К следует, что высокотемпературная фаза относится к кубической ГЦК решетке (пр. гр. Fm3m) с параметром  $a=6,1296(2)\text{Å}$ . Ионы меди занимают 8c и 32f позиции, как и в бинарных селенидах меди, так и в твердом растворе  $\text{Ag}_{0,25}\text{Cu}_{1,75}\text{Se}$ . При увеличении концентрации серебра, ионы меди почти полностью переходят в 8c позиции. Ионы серебра преимущественно занимают тригональные 32f позиции (0.3807(4), 0.3807(4), 0.3807(4)). Несуперионная фаза состава  $\text{AgCuSe}$  относится к тетрагональной сингонии (пр. гр. P4/n). Особенности структурного разупорядочения твердых растворов можно объяснить и отсутствие вклада ионов серебра в общую ионную проводимость для твердого раствора  $\text{Ag}_{0,25}\text{Cu}_{1,75}\text{Se}$  при температуре 473 К. Ионы меди находятся в тригональных позициях, преимущественно ими и осуществляется ионный перенос. С увеличением концентрации серебра увеличивается концентрация ионов меди в тетраэдрических позициях, а ионы серебра занимают тригональные позиции. Тепловые параметры для ионов селена становятся меньше, хотя в данном соединении величина ионной проводимости увеличивается, а энергия активации уменьшается. Ионный радиус и масса серебра больше, и казалось бы перенос ионов должен быть более затруднен. Замещение части катионов меди литием в селениде меди, наоборот, приводит к уменьшению ионной проводимости и увеличению энергии активации. При

этом, температура перехода в суперионную ГЦК фазу повышается почти на 350 К. Из структурных исследований, проведенных для соединения  $\text{Li}_{0,25}\text{Cu}_{1,75}\text{Se}$ , следует, что ионы лития в кубической ГЦК фазе также располагаются в тригональных позициях, но в отличие от ионов серебра имеют небольшие тепловые параметры.

На основе структурных исследований соединения  $\text{Li}_{0,25}\text{Cu}_{1,75}\text{Se}$  установлено, что при 773 К происходит фазовый переход в высокотемпературную кубическую фазу. Переход в суперионную фазу осуществляется через ряд фазовых превращений, приводящих к повышению симметрии кристаллической решетки (табл.5).

Таким образом, легирование селенида меди литием приводит к повышению температуры фазового перехода, и фазовый переход в суперионную ГЦК фазу осуществляется через ряд структурных переходов. Результаты

расчета структуры кубической фазы соединения  $\text{Li}_{0,25}\text{Cu}_{1,75}\text{Se}$  представлены на рисунке 6 и в таблице 4. Высокотемпературная суперионная фаза состава  $\text{Li}_{0,25}\text{Cu}_{1,75}\text{Se}$  при 773 К кристаллизуется в кубической решетке (пр. гр. Fm3m) с параметром  $a=5,8834(3)\text{Å}$ . Из сравнения структурных данных  $\text{Li}_{0,25}\text{Cu}_{1,75}\text{Se}$  и селенидов меди следует, что часть катионов меди и в селениде меди, и в селениде меди, легированном литием, занимает 32f позиции. Как и в селенидах меди, наблюдаются большие значения тепловых параметров для ионов меди, серебра и селена.

Таблица 2. Координаты и тепловые параметры твердого раствора  $\text{Ag}_{0,25}\text{Cu}_{1,75}\text{Se}$  (g - заселенность).

$\text{Ag}_{0,25}\text{Cu}_{1,75}\text{Se}$ при T=473 К $a=5,8834(3)\text{Å}$					
атом	x	y	z	g	$\langle u^2 \rangle, \text{Å}^2$
Se	0	0	0	1.0000(0)	2.012(5)
Cu1	0.2500(0)	0.2500(0)	0.2500(0)	0.0117(0)	3.500(0)
Cu2	0.2900(1)	0.2900(1)	0.2900(1)	0.2152(5)	3.500(0)
Ag	0.3538(8)	0.3538(8)	0.3538(8)	0.0312(5)	3.500(0)
$\text{Ag}_{0,25}\text{Cu}_{1,75}\text{Se}$ при T=573 К $a=5,919(0)\text{Å}$					
$R_{\text{exp}} = 7.71\%, R_{\text{wp}} = 7.38\%, \chi^2 = 3.1$					
$\text{Ag}_{0,25}\text{Cu}_{1,75}\text{Se}$ при T=673 К $a=5,959(1)\text{Å}$					
атом	x	y	z	g	$\langle u^2 \rangle, \text{Å}^2$
Se	0	0	0	1.0000(0)	2.061(2)
Cu1	0.2500(0)	0.2500(0)	0.2500(0)	0.3051(5)	2.676(1)
Cu2	0.3212(1)	0.3212(1)	0.3212(1)	0.1424(6)	3.428(1)
Ag	0.3278(4)	0.3267(5)	0.3267(5)	0.0312(5)	3.445(0)
$R_{\text{exp}} = 4.20\%, R_{\text{wp}} = 3.23\%, \chi^2 = 1.47$					

Для ионов лития получены малые значения тепловых параметров, что возможно связано с тем, что ионы лития, в отличие от ионов серебра, образуют более сильную связь с жесткой подрешеткой.

Таким образом, исследования парциальных составляющих ионной проводимости, диффузии и структурных особенностей твердых растворов систем  $\text{Ag}_2\text{X}-\text{Cu}_2\text{X}$  (X=S, Se, Te) подтверждают идею о том, что в данных системах ионная проводимость обусловлена частью слабосвязанных с жестким остовом катионов, концентрация которых определяется структурными особенностями фаз. Установлено, что в суперионной фазе твердых растворов

Таблица 3. Координаты и тепловые параметры селенида меди и серебра (g - заселенность)

$\text{AgCuSe}$ при T=673 К $a=6.1296(2)\text{Å}$					
атом	x	y	z	g	$\langle u^2 \rangle, \text{Å}^2$
Se	0	0	0	1.000(0)	0.500(3)
Cu1	0.2500(0)	0.2500(0)	0.2500(0)	0.395(9)	1.230(3)
Cu2	0.3807(3)	0.3807(3)	0.3807(3)	0.026(1)	3.119(7)
Ag	0.3807(4)	0.3807(4)	0.3807(4)	0.250(0)	3.328(8)
$R_{\text{exp}} = 6.31\%, R_{\text{wp}} = 3.94\%, \chi^2 = 1.31$					

Таблица 4. Координаты и тепловые параметры твердого раствора  $\text{Li}_{0,25}\text{Cu}_{1,75}\text{Se}$  (g - заселенность)

$\text{Li}_{0,25}\text{Cu}_{1,75}\text{Se}$ при T=773 К $a=5,8834(3)\text{Å}$					
атом	x	y	z	g	$\langle u^2 \rangle, \text{Å}^2$
Se	0	0	0	1.000(0)	1.112(3)
Cu1	0.2500(0)	0.2500(0)	0.2500(0)	0.395(2)	2.793(8)
Cu2	0.3480(1)	0.3480(1)	0.3480(1)	0.119(9)	3.500(0)
Li	0.3752(4)	0.3752(4)	0.3752(4)	0.125(0)	0.500(0)
$R_{\text{exp}} = 12.2\%, R_{\text{wp}} = 9.61\%, \chi^2 = 1.4$					

«чужеродные» катионы замещают часть катионов, которые находятся в тригональных позициях, и вносят вклад в общую ионную проводимость. Изменяя состав подвижной подсистемы катионов при неизменном жестком остове, можно управлять температурой фазового перехода в суперионное состояние и параметрами ионного переноса.

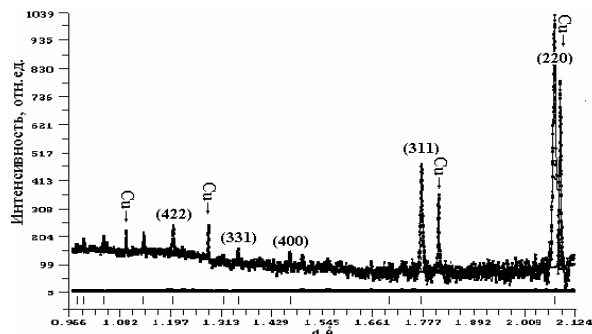


Рис.6. Экспериментальная, расчетная и разностная кривые состава  $\text{Li}_{0.25}\text{Cu}_{1.75}\text{Se}$  при 773 К.

Таблица 5. Параметры кристаллической решетки  $\text{Li}_{0.25}\text{Cu}_{1.75}\text{Se}$  при разных температурах

Т, К	сингония	параметры
773 К	кубическая	$a=5.883(4)\text{\AA}$
673 К	гексагональная	$a= 6.236(2)\text{\AA}$ , $c= 5.991(1)\text{\AA}$
533 К	тригональная	$a=5.822(3)\text{\AA}$ , $\alpha=90.25(5)^\circ$
433 К	моноклинная	$a=5,722(5)\text{\AA}$ , $b=6.225(7)\text{\AA}$ , $c=6.752(3)\text{\AA}$ , $\beta=91.39(5)^\circ$
300 К	триклинная	$a=7,409(6)\text{\AA}$ , $b=5.852(9)\text{\AA}$ , $c=5.655(8)\text{\AA}$ , $\alpha= 90,02(5)^\circ$ , $\beta=73.05(0)^\circ$ , $\gamma=90,05(1)^\circ$

Экспериментальные и теоретические исследования путей проводимости ионов в суперионных проводниках с ГЦК структурой не дают пока полностью согласованную и устоявшуюся картину ионного переноса, не отвечают окончательно на вопрос, в каком направлении диффундируют ионы, [111] или [100]. Однако, из анализа результатов исследований твердых растворов

следует, что диффузия иона главным образом проходит по периферии октаэдрической пустоты. Этот вывод можно распространить на суперионные проводники ГЦК типа не только с катионной, но и анионной проводимостью: мобильные ионы  $\text{F}^-$  в  $\text{PbF}_2$  циркулируют вблизи октаэдрического положения, не занимая его. Сначала из тетраэдрической позиции мобильный ион движется в направлении [111], а затем по периферии октаэдрической пустоты в направлении [100], затем к пустой тетраэдрической позиции снова по направлению [111] и т.д. Движения катионов и анионов скоррелированы, при искажении локальных кластеров сохраняется общая точечная группа симметрии.

В пятой главе представлены результаты исследований структуры, явлений переноса интеркалатных соединений систем  $\text{Ag-ZrSe}_2$  и  $\text{Ag-ZrTe}_2$ . Ранее подобные исследования данных соединений не проводились, а дихалькогениды переходных металлов, интеркалированные ионами серебра, являются удобными модельными соединениями для исследования влияния состава на параметры ионного и электронного переноса и определения роли жесткого остова при формировании суперионного состояния. Матрица, в которую внедряются ионы серебра, не обменивается ионами с подвижной подсистемой, в отличие от селенидов меди и их твердых растворов. В интеркалатных соединениях можно считать все ионы серебра участвующими в проводимости, поскольку ее обратимо можно извлечь методом кулонометрического титрования. Из литературных данных следует, что ионы серебра, интеркалированные в  $\text{TiX}_2$  ( $X=\text{S, Se, Te}$ ), обладают высокой ионной проводимостью, приближающейся к подвижности ионов в суперионных проводниках. В данных соединениях энергия активации диффузии и ионной проводимости имеет порядок 0.2-0.4 эВ. Использование электронного фильтра  $\text{AgI}$  дает возможность, целенаправленно внедряя ионы серебра, строить фазовые диаграммы этих систем и проводить исследования при различных температурах и составах на одних и тех же образцах.

Впервые были изучены фазовые диаграммы систем  $\text{Ag-ZrSe}_2$  и  $\text{Ag-ZrTe}_2$  в интервале температур 400-673 К. Фрагмент фазовой диаграммы для системы  $\text{Ag-ZrSe}_2$ , построенный по результатам кулонометрического титрования в интервале температур 400-673 К, приводится на рис.7. Определены протяженности областей гомогенности соединений  $\text{Ag}_{1/4}\text{ZrSe}_2$  и  $\text{Ag}_{1/8}\text{ZrSe}_2$ . Обнаружено, что при комнатной температуре в области гомогенности единственной стабильной является фаза  $\text{Ag}_{0.25}\text{ZrSe}$ . Установлено, что структура

этой фазы индицируется в гексагональной сингонии, в пр. гр.  $\text{P}\bar{3}m1$ , с параметрами элементарной ячейки  $a_0=3,77(3)\text{\AA}$  и  $c_0=6,12(4)\text{\AA}$  (табл.6, 7). Для этого соединения построена зависимость параметров элементарной ячейки от температуры в интервале 300–700 К. Уменьшение объема элементарной

ячейки, наблюдаемое в области температур 600-650 К, свидетельствует о наличии фазового перехода I рода.

Таблица 6. Параметры кристаллической структуры  $ZrSe_2$

ТИП	ЗАСЕЛ.	X	Y	Z	U11	U22	U33	U12	U13	U23
Zr	1	0	0	0	0.0129	0.0129	0.0129	0.0065	0	0
Se	2	0.3333	0.6666	0.2502	0.0018	0.0018	0.0018	0.0009	0	0

$$a=3.77(6) \text{ \AA}; c=6.14(7) \text{ \AA}; Rp=4.6\%$$

Таблица 7. Параметры кристаллической структуры  $Ag_{0.25}ZrSe_2$

ТИП	ЗАСЕЛ.	X	Y	Z	U11	U22	U33	U12	U13	U23
Zr	1	0	0	0	0.0009	0.0009	0.0009	0.00045	0	0
Se	2	0.3333	0.6666	0.25049	0.0005	0.0005	0.0005	0.00025	0	0
Ag1	0.22935	0	0	0.5000	0.025	0.025	0.025	0.0125	0	0
Ag2	0.02	1/3	2/3	0.37	0.025	0.025	0.025	0.0125	0	0

$$a_0=3,77(3) \text{ \AA}, c_0=6,12(4); \text{ \AA} Rp=5.8\%$$

Для системы  $Ag-ZrTe_2$  в интервале температур 423-673 К обнаружены 4 однофазные области, соответствующие составам:  $Ag_{0.6}ZrTe_2$ ,  $Ag_{0.75}ZrTe_2$ ,  $Ag_{0.9}ZrTe_2$ ,  $AgZrTe_2$ .

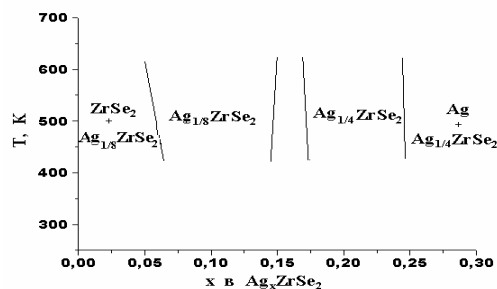


Рис. 7. Фрагмент фазовой диаграммы для системы  $Ag-ZrSe_2$  в интервале температур 400–673 К.

Для интеркалатных соединений обеих систем  $Ag-ZrSe_2$  и  $Ag-ZrTe_2$  исследованы зависимости электропроводности и термоэдс от температуры.

Результаты исследований кинетических свойств  $Ag_xZrSe_2$  с составами  $x=0.20$  и  $0.25$  в интервале температур 100÷450 К представлены на рис. 8. Отрицательный знак термоэдс свидетельствует о том, что основными носителями в данных соединениях являются электроны, внесенные при интеркалиро-

вании диселенида циркония серебром. Наблюдается активационная зависимость проводимости, несмотря на то, что концентрация электронов внесенных вместе с серебром, составляет  $10^{20} \text{ см}^{-3}$ . Увеличение абсолютной величины электронной проводимости с ростом  $x$  и одновременное увеличение энергии активации можно интерпретировать как результат увеличения вклада в проводимость именно локализованных электронов, внедренных с серебром. Величина коэффициента Зеебека уменьшается с ростом  $x$ .

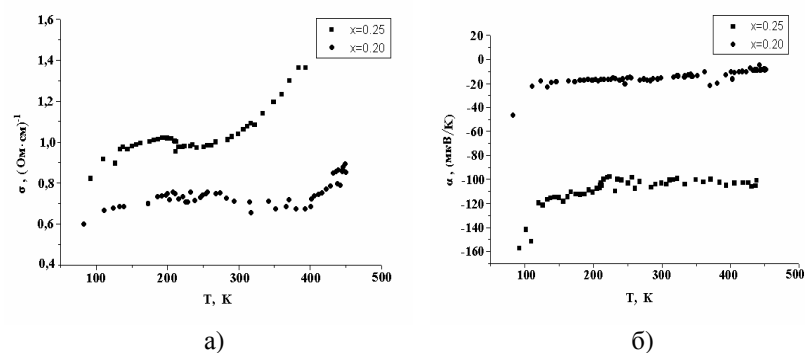


Рис. 8. Зависимость электронной проводимости (а), электронной термоЭДС (б) в  $Ag_xZrSe_2$  для составов  $x=0.20, 0.25$ .

На рис. 9 представлены температурные зависимости электронной проводимости и термоэдс для соединения  $Ag_xZrTe_2$ . В области исследуемых температур для составов  $x=1$  и  $0.9$  наблюдается активационная, для составов  $x=0.75$  и  $x=0.6$  полуметаллическая зависимость проводимости

Как и в случае с  $ZrSe_2$ , внедрение серебра в соединение  $ZrTe_2$  приводит к деформации решетки – сближению слоев решетки-матрицы и локализации свободных носителей. При этом, степень локализации электронов сильнее в случае более тяжелого атома халькогена, т.е. большей поляризуемости исходной решетки.

Схожесть поведения свойств интеркалатных соединений и фазовых диаграмм систем  $Ag-TiTe_2$  и  $Ag-ZrTe_2$  позволяет предположить применимость модели локализованных состояний для объяснения свойств интеркалатных соединений системы  $Ag-ZrTe_2$ .

Знак термоэдс и наблюдаемый активационный тип электронной проводимости подтверждает факт локализации свободных носителей заряда вблизи ковалентных центров  $Zr-Ag-Zr$ . Перенос электронов при интеркалировании происходит в зону гибридованных состояний  $Ag5s/Zr4d$ , расположенных вблизи уровня Ферми. Интеркалированные ионы серебра вносят квазиупру-

гие искажения в решетку-матрицу. Внедрение серебра в  $ZrX_2$  ( $X=Se,Te$ ) приводит к локализации носителей заряда в форме поляронов малого радиуса, что обеспечивает высокую плотность состояний на уровне Ферми и, как следствие, эффективную экранировку электронами проводимости кулоновского потенциала ионов серебра. Снижение эффективного заряда иона серебра обеспечивает, в свою очередь, слабость его связи с жестким остовом и приводит к высокой подвижности интеркалированных ионов. При этом, интерка-

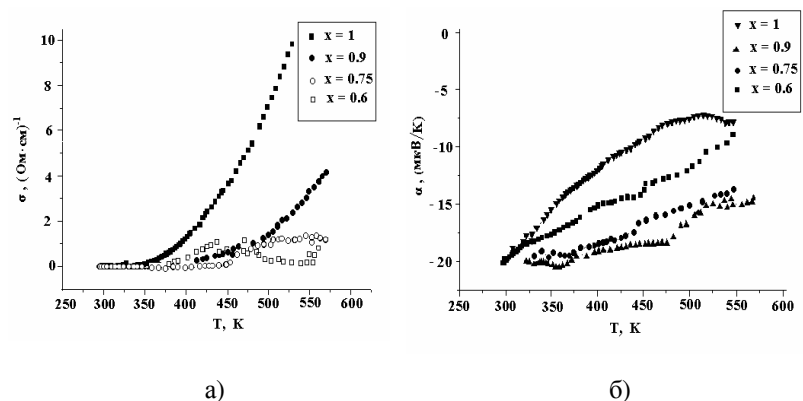


Рис. 9. Температурные зависимости проводимости (а) и термоэдс (б) для  $Ag_xZrTe_2$  ( $x=0.6; 0.75; 0.9; 1$ ).

лирование серебром приводит к уменьшению тепловых параметров ионов матрицы и, как следствие, к увеличению жесткости остова. Ионная проводимость примерно на порядок, а коэффициенты диффузии по величине в этих соединениях на два – три порядка меньше, чем в селенидах меди и их твердых растворах. Энергия активации ионной проводимости и диффузии имеет такой же порядок, как в халькогенидах меди и их твердых растворах. В ионных проводниках подвижность серебра обычно коррелирует с энергией активации проводимости и диффузии. В интеркалатных соединениях можно считать все ионы серебра участвующими в проводимости, поскольку ее обратно можно извлечь методом кулонометрического титрования. По-видимому, двумерный характер проводимости, меньшая концентрация и подвижность ионов серебра в интеркалатных соединениях по сравнению с селенидами меди и серебра и их твердыми растворами приводит к меньшим значениям параметров ионного переноса. Увеличение жесткости непроводящей решетки при разупорядочении проводящей решетки в результате фазового перехода в суперионное состояние характерно и для других соединений. На фонном спектре изоструктурного соединения  $Ag_{0.25}TiSe_2$  наблюдается смещение спек-

тра в область высоких частот при одновременном увеличении плотности фоннных мод в длинноволновой области. По-видимому, увеличение жесткости непроводящей решетки является следствием разупорядочения подвижной подрешетки и закономерно при формировании суперионного состояния. Однако, для халькогенидов меди и серебра и их твердых растворов поведение кристаллической решетки при переходе в суперионное состояние не исследовалось.

В шестой главе представлены результаты исследований суперионных проводников методами неупругого рассеяния нейтронов (МНРН), EXAFS, ЯМР.

Изучение динамики решетки суперионных проводников позволяет получить сведения о жестком остове решетки, а также о важных локальных колебательных модах проводящих ионов.

Проведенные исследования НРН ионных проводников на основе серебра показали [7], что в фоннных спектрах низкотемпературных несуперионных фаз наблюдается выраженный максимум при низких частотах, который уширяется и исчезает по мере возрастания температуры. Некоторые исследователи предполагают, что данная «мягкая мода» способствует трансляционному движению в подрешетке подвижных ионов и является решающей для возникновения суперионного перехода.

Для проверки данного предположения были выполнены эксперименты по неупругому рассеянию нейтронов на образцах селенидов меди в несуперионной  $Cu_2Se$  и суперионной фазе  $Cu_{1.75}Se$  при комнатной температуре.

Начальная энергия нейтронов  $E_0$  составляла 10.3 мэВ. Рассеянные нейтроны регистрировались одновременно двумя группами детекторов на углах рассеяния  $2\theta_1=71, 76, 81, 86, 91^\circ$  и  $2\theta_2=114, 119, 124, 134^\circ$ .

Получены спектры НРН в зависимости от переданной энергии  $\epsilon$  ( $\hbar\omega=\epsilon=E-E_0$ , где  $E_0$  и  $E$  – энергии нейтронов до и после рассеяния). Низкоэнергетические возбуждения наблюдаются в спектрах как в несуперионной фазе ( $Cu_2Se$ ), так и суперионной фазе ( $Cu_{1.75}Se$ ) селенида меди при  $\epsilon \approx 3-4$  мэВ, что согласуется с данными, приведенными в работе [7], в которой низкочастотные моды связывались с локализованными бездисперсионными колебаниями меди. Пики локализованных колебаний в  $Cu_{1.75}Se$  шире и несколько сдвинуты в сторону более высоких частот по сравнению с  $Cu_2Se$ .

Амплитуды пиков в  $Cu_2Se$  и  $Cu_{1.75}Se$  в пределах экспериментальных ошибок равны. Доля низкочастотных мод составляет 5–7% от числа всех колебательных мод. Энергия и ширина локального пика выше в  $Cu_{1.75}Se$ , который при комнатной температуре имеет структуру высокотемпературной  $\beta$ -фазы. Энергия возбуждения этой моды в  $Cu_{1.75}Se$  равна 4.07 мэВ и в  $Cu_2Se$  – 3.56 мэВ с полуширинами 2.1 и 1.8 мэВ соответственно. Диффузное рассеяние обусловлено главным

образом разупорядоченной катионной подрешетки. Ширина пика отражает степень ангармоничности колебаний, когда тепловые колебания становятся значительными и катионы меди могут легко диффундировать.

Обобщенная плотность фононных состояний для несуперионной фазы  $\text{Cu}_2\text{Se}$  (темные кружки) и суперионной фазы  $\text{Cu}_{1.75}\text{Se}$  (светлые кружки) селенида меди при комнатной температуре приводится на рис.10. Плотность фононных состояний в  $\text{Cu}_{2-x}\text{Se}$  при  $\alpha$ - $\beta$  переходе меняется незначительно. Низкочастотная часть спектра, которую можно связать с колебаниями в подвижной подсистеме катионов меди, в основном сохраняет свой вид. Наблюдаются некоторые изменения в высокочастотной части спектра – 20-30 мэВ.

Существует модель, согласно которой только 1/8 часть катионов меди в  $\text{Cu}_{2-\delta}\text{Se}$  является мобильной. Поэтому можно представить следующее объяснение присутствию моды низкочастотных возбуждений в спектрах частот  $\text{Cu}_2\text{Se}$  и  $\text{Cu}_{1.75}\text{Se}$  при комнатной температуре. С отклонением от стехиометрического состава в  $\text{Cu}_{2-\delta}\text{Se}$  убывает концентрация мобильных катионов. Хотя  $\text{Cu}_{1.75}\text{Se}$  и имеет ГЦК структуру высокотемпературной  $\beta$ -фазы, плотность мобильных катионов незначительна. В этом случае низкочастотные возбуждения могут быть связаны с локализованными колебаниями катионов меди в  $\beta$ -фазе.

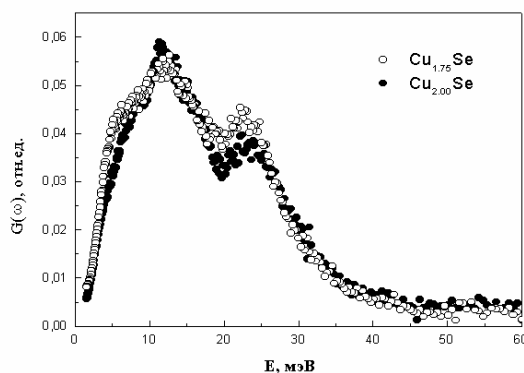


Рис.10. Плотность фононных состояний для  $\text{Cu}_{1.75}\text{Se}$  и  $\text{Cu}_2\text{Se}$ .

Для проверки этого предположения был проведен эксперимент по рассеянию нейтронов при комнатной температуре и при 423 К на двух образцах: на  $\text{Cu}_{1.75}\text{Se}$ , который является суперионным проводником при обеих температурах, и на  $\text{Cu}_{1.85}\text{Se}$ , при 423 К находящимся в суперионном состоянии. Выяснено, что в  $\text{Cu}_{1.75}\text{Se}$  с повышением температуры не происходит каких-либо

резких изменений в динамике кристаллической решетки. Увеличивается в соответствии с тепловым фактором заселенности интенсивность в неупругой части спектров, которая соответствует процессу рассеяния нейтрона с приобретением энергии. Квазиупругий пик уменьшается по амплитуде из-за фактора Дебая-Уоллера, и не изменяется по ширине. Спектр рассеянных нейтронов, соответствующий потере энергии нейтроном, практически не изменяется.

Спектры  $\text{Cu}_{1.85}\text{Se}$  при нагреве образца до 423 К значительно изменяются. Наблюдается дополнительная интенсивность в виде широкой подложки в квазиупругом пике. Происходят изменения и в неупругой части спектров. Эти изменения отражают появление быстрой диффузии мобильных катионов в суперионной фазе и структурную перестройку кристаллической решетки  $\text{Cu}_{1.85}\text{Se}$ , что подтверждает предположение об уменьшении концентрации мобильных катионов в селениде меди с отклонением от стехиометрии.

Были получены кривые дисперсии фононов для монокристалла  $\text{Cu}_{1.83}\text{Se}$ , имеющего при комнатной температуре структуру высокотемпературной фазы (рис.11).

На рис.11 представлены результаты исследований для продольных и поперечных акустических фононов в направлении [011], и поперечных акустических фононов в направлении [100]. Отметим, что пиков, относящихся к дополнительным бездисперсионным ветвям, которые, согласно [7], являются причиной возникновения суперионного состояния, не обнаружено.

Для выяснения предположения о том, что мягкие моды в суперионных проводниках связаны с подвижными катионами, были проведены исследования твердых растворов  $\text{Ag}_{0.25}\text{Cu}_{1.75}\text{Se}$ ,  $\text{AgCuSe}$  и  $\text{Li}_{0.25}\text{Cu}_{1.75}\text{Se}$  методом неупругого рассеяния нейтронов и  $\text{Cu}_{2-\delta}\text{Se}$ ,  $\text{AgCuSe}$  – методом EXAFS.

Ионная проводимость твердых селенидов меди и серебра осуществляется катионами меди и серебра, состав которых целенаправленно можно менять, меняя тем самым вклад катионов меди и серебра в общую ионную проводимость. Важная особенность плотности фононных состояний  $G(\omega)$  для твердых растворов  $\text{Li}_{0.25}\text{Cu}_{1.75}\text{Se}$  и  $\text{Ag}_{0.25}\text{Cu}_{1.75}\text{Se}$  (рис.12) заключается в недебаевском поведении при 300 К и 503 К в области малых частот, а именно, в линейной зависимости  $G(\omega)$  при энергиях, меньших 9 мэВ. Линейная зависимость  $G(\omega)$  при малых передачах энергии характерна для аморфных, разупорядоченных или частично разупорядоченных систем. Такое поведение спектра частот в низкоэнергетической области спектра наблюдается и в бинарных селенидах меди  $\text{Cu}_{2-\delta}\text{Se}$ . Возможно, линейная зависимость поведения  $G(\omega)$ , наблюдаемая даже в несуперионной (упорядоченной) фазе, связана с диффузией в мобильной подсистеме атомов.



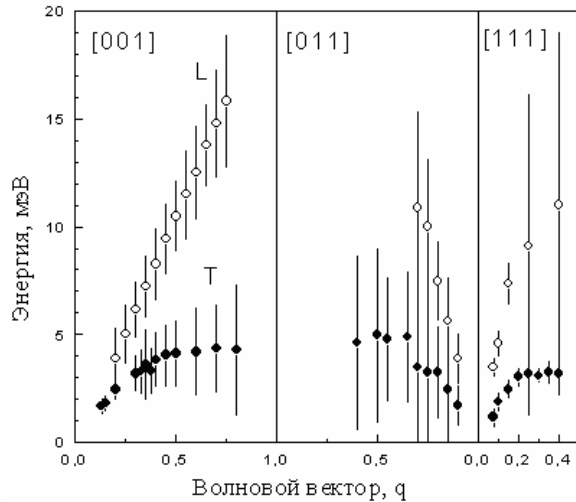


Рис. 11. Дисперсионные соотношения в  $\alpha$ - $\text{Cu}_{1.83}\text{Se}$ . Вертикальные линии показывают ширину фоновых пиков.

Значительное размытие пиков в более высокотемпературной фазе состава  $\text{Li}_{0.25}\text{Cu}_{1.75}\text{Se}$  при температуре 503 К свидетельствует о высокой степени ангармонизма колебаний решетки в несуперионной фазе. Существенные изменения в высокоэнергетической части спектра  $G(\omega)$  могут быть связаны с дelokализацией атомов лития в более высокотемпературной несуперионной фазе. Плотность фоновых состояний соединения  $\text{Li}_{0.25}\text{Cu}_{1.75}\text{Se}$  претерпевает значительные изменения, в отличие от спектра частот бинарных селенидов меди и твердого раствора  $\text{Ag}_{0.25}\text{Cu}_{1.75}\text{Se}$ . По-видимому, это связано с тем, что фоновые моды, отвечающие мобильным атомам лития, становятся хорошо выделенными в спектре частот  $\text{Li}_{0.25}\text{Cu}_{1.75}\text{Se}$ .

Для  $\text{AgCuSe}$  впервые с использованием метода рассеяния медленных нейтронов проведено исследование динамики решетки в суперионной и несуперионной фазах этого соединения (рис.13). Анализ динамического структурного фактора  $S(Q, \omega)$  указывает на наличие низкоэнергетических мод в области энергий 3 – 4 мэВ в упорядоченном несуперионном состоянии  $\text{AgCuSe}$ . Плотность фоновых состояний  $G(\epsilon)$  в  $\alpha$ - и  $\beta$ -  $\text{AgCuSe}$  характеризуется недебавским поведением в области малых энергий и двумя выраженными максимумами при энергиях  $\epsilon \sim 10$  и 20 мэВ. При переходе от  $\alpha$ - к  $\beta$ - фазе наблюдается размытие максимумов при  $\epsilon \sim 10$  и 20 мэВ и сдвиг спектра в целом в область высоких частот.

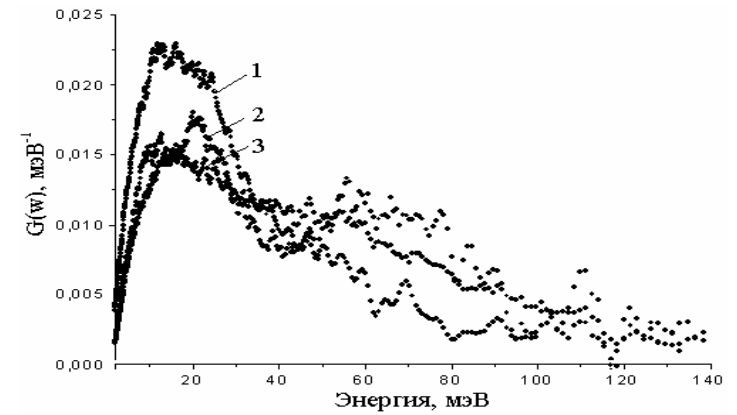


Рис.12. Плотность фоновых состояний твердых растворов  $\text{Ag}_{0.25}\text{Cu}_{1.75}\text{Se}$  при 503 К (1),  $\text{Li}_{0.25}\text{Cu}_{1.75}\text{Se}$  при 300 К (2) и 503 К (3).

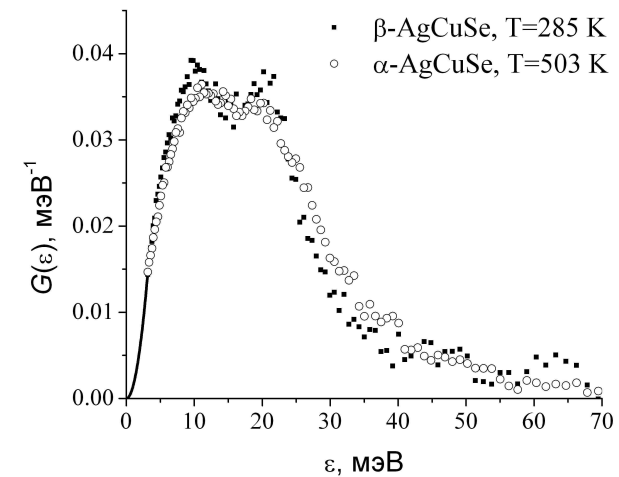


Рис. 13. Обобщенная плотность фоновых состояний  $G(\epsilon)$   $\text{AgCuSe}$  в суперионной и несуперионной фазах.

Сильно разупорядоченные системы, к которым относятся селениды меди, были исследованы методом EXAFS (протяженной тонкой структуры поглощения рентгеновских лучей). В шестой главе для исследования ближнего окружения атомов селена и меди в селенидах меди в супернионных, несупернионных состояниях и с отклонением от стехиометрии были проведены измерения методом EXAFS при комнатной температуре.

Исследованный набор образцов с составами  $\text{Cu}_{1.75}\text{Se}$ ,  $\text{Cu}_{1.8}\text{Se}$ ,  $\text{Cu}_{1.85}\text{Se}$  и  $\text{Cu}_2\text{Se}$  представляет собой изотемпературный разрез фазовой диаграммы с пересечением границы между супернионным и несупернионным состояниями.

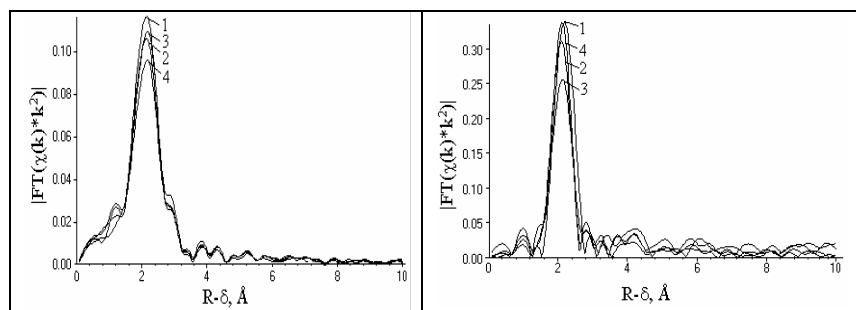


Рис. 14. Фурье-образ EXAFS-функции для  $\text{Cu}_{2.8}\text{Se}$ ; слева – на Cu К-крае поглощения рентгеновских лучей, справа – Se К-крае; 1 -  $\delta=1.75$ ; 2 -  $\delta=1.80$ ; 3 -  $\delta=1.85$ ; 4 -  $\delta=2.00$ .

Результаты, полученные на Cu К-крае поглощения рентгеновских лучей (рис.14), показали, что локальное взаимодействие подвижного атома с остовом одинаково в супернионных и несупернионных состояниях, что хорошо согласуется с результатами, полученными с помощью неупругого рассеяния нейтронов. Изменение концентрации подвижной меди не изменяет её локального окружения, что говорит о сходстве её состояния в различных подрешётках и возможности обмена между ними. Это позволяет объяснить наличие супернионных свойств у  $\text{Cu}_{1.75}\text{Se}$  – материала, у которого, казалось бы, уже отсутствует подрешётка подвижной меди. Результаты исследования селенидов меди методом EXAFS позволяют правильно выбрать группу симметрии.

Данные, полученные на Se К-крае поглощения рентгеновских лучей (рис.14), также показывают совпадение локального окружения атома селена в первой координационной сфере для всех исследованных составов, что согласуется с результатами, полученными для Cu К-края поглощения. Во второй же координационной сфере наблюдается небольшое изменение при переходе от супернионной фазы  $\text{Cu}_{1.75}\text{Se}$  и  $\text{Cu}_{1.8}\text{Se}$  к несупернионной фазе  $\text{Cu}_2\text{Se}$ . Образец

$\text{Cu}_{1.85}\text{Se}$  попадает в область смеси фаз супернионной и несупернионной, образующейся при переходе первого рода, и для него эффект не очень велик. Очевидно, что именно эта относительно дальнедействующая перестройка структуры жёсткого остова и обеспечивает связность между позициями локально слабосвязанной меди, приводя к макроскопически наблюдаемой высокой диффузионной подвижности меди в супернионной фазе.

Приведённые результаты позволяют сделать важные выводы о природе супернионного состояния. Его причиной является характерное взаимодействие подвижных ионов с жёстким остовом, а не взаимодействие в подрешётке подвижных ионов, как это предполагалось ранее.

Анализ спектров плотности фононных состояний составов  $\text{Ag}_{0.25}\text{Cu}_{1.75}\text{Se}$  и  $\text{Li}_{0.25}\text{Cu}_{1.75}\text{Se}$  указывает на сильную корреляцию ближнего порядка и тепловых колебаний в твердых растворах. Из анализа структурных исследований в твердых растворах на основе селенида меди и серебра следует, что ионы меди и серебра проводят значительное время между тетраэдрическими позициями. Преобладающим промежуточным положением является позиция (1/3, 1/3, 1/3), которая совпадает с центром грани тетраэдра. Переход в супернионную фазу в халькогенидах меди и серебра и их твердых растворах связан с разупорядоченностью катионов по 32f позициям.

Модель свободных ионов является не совсем подходящей для описания ионного переноса в данном классе соединений. Ионная проводимость, оцененная для халькогенидов меди и серебра и их твердых растворов с использованием экспериментальных данных полученных в работе, в 3-6 раз больше экспериментально измеренной. Наличие очень больших тепловых колебаний свидетельствует о том, что смещения ионов меди и серебра имеют динамический характер и могут рассматриваться как ангармонические колебания с пониженным энергетическим барьером в определенных направлениях.

В ГЦК фазе тетраэдр и октаэдр из атомов неподвижной подрешетки, образующих соответствующие пустоты в структуре, имеют общую грань. Еще в ранних дифракционных исследованиях были обнаружены большие тепловые колебания в направлении [111]. Было сделано предположение, что диффузия происходит по этому направлению. Это казалось совершенно естественным, поскольку октаэдрическое положение – наиболее кристаллографически открытое и доступное. Однако, структурные исследования целого ряда соединений, проведенные различными методами, свидетельствуют о том, что октаэдрические позиции практически не заняты подвижными ионами. Проведенные нами структурные исследования твердых растворов методами рентгеноструктурного и нейтронографического анализа, а также методом EXAFS,

подтверждают основную тенденцию в распределении подвижных ионов по тетраэдрическим и тригональным позициям.

Из экспериментальных и теоретических исследований путей проводимости ионов  $\text{Cu}^+$  для  $\alpha\text{-CuI}$  также можно считать, что диффузия иона, главным образом, проходит по периферии октаэдрической пустоты. Сначала из тетраэдрической позиции мобильный ион движется в направлении [111], а затем по периферии октаэдрической пустоты в направлении [100], затем к пустой тетраэдрической позиции снова по направлению [111]. Этот вывод можно распространить на суперионные проводники ГЦК типа не только с катионной, но и анионной проводимостью: мобильные ионы циркулируют вблизи октаэдрического положения, не занимая его. Движение подвижных ионов и смещения непроводящих ионов скоррелированы, при искажении локальных кластеров сохраняется общая точечная группа симметрии.

Существует мнение, что ионы лития имеют меньший размер и более сильное взаимодействие с решеткой и поэтому в литиевых соединениях ионная проводимость лития мала. Однако, имеется большая группа ионных проводников на основе сульфата лития, где в суперионной фазе при 873 К величина ионной проводимости по литию имеет порядок  $1 \text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$ . Таким образом, не размер катиона играет решающую роль при ионном переносе, а возможность его переноса по связям с наименьшими затратами энергии. Формирование ГЦК или ОЦК структур определяется природой взаимодействующих атомов и особенностями их электронного строения. Предпосылки суперионного состояния имеются уже в несуперионной фазе – ближний порядок и вид фононного спектра мало отличаются в суперионном и несуперионном состояниях и характеризуются большой плотностью фононных мод в области малых частот. Наблюдаются большие амплитуды тепловых колебаний как атомов подвижной подсистемы, так и остова. Причем, в несуперионном состоянии решетка «мягче». Движения катионов и анионов скоррелированы, при искажении локальных кластеров сохраняется общая точечная группа симметрии. Чем тяжелее остов, тем меньше ионная проводимость. В твердых растворах при изовалентном замещении в проводимости участвуют оба сорта катионов, и ионный перенос мало зависит от размеров подвижных ионов.

Если у интеркалатных соединений локализованные состояния, образованные в результате взаимосвязи решетки-матрицы и интеркалированного иона, экранируют эффективное поле мобильных ионов, то в халькогенидах меди и серебра экранирование эффективного поля катионов обуславливается взаимодействием электронной, катионной и анионной подсистем, приводящим к понижению активационного барьера. В решетке типа алмаза (ГЦК структура) s-, p- и d- электроны легко подвергаются так называемой s-p-d-

гибридизации. Резонансное взаимодействие d-состояний меди и p-состояний халькогена в валентной зоне двойных и тройных халькогенидов меди ведет к расщеплению p-полосы халькогена на две компоненты и выталкиванию этих состояний из области локализации d-состояний меди. Величина такого расщепления прямо пропорциональна процентному содержанию меди в соединении. При этом происходит подъем потолка валентной зоны, который представлен одной из компонент расщепления p-зоны с примесью d-состояний меди. Это ведет к сужению запрещенной зоны. После этого в силу вступает экранирование электрического поля основной решеткой кристалла. Данные закономерности хорошо описываются моделью d-p-резонанса. Не во всех соединениях реализуется такое состояние –  $\text{AgCl}$ ,  $\text{CuCl}$  не являются суперионными проводниками. Величина энергии активации, частота мягкой моды и соответственно величина ионной проводимости определяются электронным строением, соотношением масс подвижного катиона и аниона, поляризуемостью и степенью ионности их связи.

В результате обобщения полученных в работе экспериментальных результатов и имеющихся литературных данных предложен физический механизм ионного переноса в смешанных ионно-электронных проводниках. Эти процессы с точки зрения автора таковы: из полного числа потенциально подвижных частиц  $N_0$  в любой момент времени некоторая часть  $N_i$  делокализована. Оставшиеся частицы совершают попыточные колебания. Эти две системы находятся в динамическом равновесии, обмениваясь частицами. С точки зрения ионного транспорта, определяющая роль в таком изображении принадлежит, очевидно, подсистеме подвижных частиц  $N_i$  и ее взаимодействию с окружением. Переход катионов подвижной подрешетки из одного равновесного положения в другое происходит в результате коррелированных перескоков. Движение катионов сопровождается возмущением поля эффективного потенциала, сформированного как мобильной подрешеткой, так и жестким остовом. Сильные ангармонические тепловые колебания остова способствуют перемещению по связям мобильных катионов. Катион практически «туннелирует», перемещаясь из одной тетраэдрической позиции к другой, минуя октаэдрическую. Каждый перескок, в свою очередь, также вызывает перестройку окружения и происходит релаксация мобильной подрешетки к новому метастабильному состоянию.

## ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. Исследованы закономерности фазообразования в широкой области составов и температур систем  $\text{Cu}_{2,8}\text{Se}$ ,  $\text{Ag}_2\text{Se-Cu}_2\text{Se}$ ,  $\text{Ag}_2\text{Te-Cu}_2\text{Te}$ ,  $\text{Ag-ZrSe}_2$  и  $\text{Ag-ZrTe}_2$ . Установлено:

а) Селенид меди  $\text{Cu}_{1,98}\text{Se}$  при 300 К кристаллизуется в триклинной решетке с параметрами элементарной ячейки  $a=7,116(5)\text{\AA}$ ,  $b=12,358(2)\text{\AA}$ ,  $c=7,206(8)\text{\AA}$ ,  $\alpha=88,63(7)^\circ$ ,  $\beta=110,53(8)^\circ$ ,  $\gamma=89,69(5)^\circ$ . Построена диаграмма состояния селенидов меди при температурах 300-10 К.

б) В системах  $\text{Ag}_2\text{Se}-\text{Cu}_2\text{Se}$ ,  $\text{Ag}_2\text{Te}-\text{Cu}_2\text{Te}$  в интервале температур 473-773 К область твердых растворов на основе ГЦК решетки с повышением температуры расширяется.

в) Определены протяженности областей гомогенности соединений  $\text{Ag}_{1/4}\text{ZrSe}_2$  и  $\text{Ag}_{1/8}\text{ZrSe}_2$ . Обнаружено, что при комнатной температуре единственной стабильной является фаза  $\text{Ag}_{0,25}\text{ZrSe}$ . Установлено, что структура этой фазы индицируется в гексагональной сингонии, в пр. гр.  $R\bar{3}m1$ . Для системы  $\text{Ag}-\text{ZrTe}_2$  в интервале температур 423-673 К обнаружены 4 однофазные области соответствующие составам:  $\text{Ag}_{0,6}\text{ZrTe}_2$ ,  $\text{Ag}_{0,75}\text{ZrTe}_2$ ,  $\text{Ag}_{0,9}\text{ZrTe}_2$ ,  $\text{AgZrTe}_2$ .

2. Проанализированы структурные аспекты фазовых переходов в суперионное состояние халькогенидов меди и серебра и их твердых растворов. Показано, что температура фазового перехода в кубическую модификацию зависит от электронного строения взаимодействующих атомов:

а) в селенидах меди структурный переход из несуперионного в суперионное состояние в интервале температур 180-250 К представляет собой размытый фазовый переход I рода;

б) легирование селенида меди литием (не d-переходным металлом), в отличие от легирования серебром, приводит к повышению температуры фазового перехода в суперионную ГЦК фазу и переход представляет собой ряд фазовых превращений с повышением симметрии решетки.

в) замена селена на теллур приводит к повышению температуры фазового перехода в суперионную ГЦК фазу. В интервале температур 573-723 К суперионная фаза  $\text{Cu}_{2,8}\text{Te}$  претерпевает ряд фазовых превращений I рода типа суперионик-суперионик, не приводящих к изменению типа решетки.

3. Впервые проведены систематические исследования ионной составляющей проводимости в  $\text{Cu}_{2,8}\text{Te}$  и твердых растворах  $(\text{Cu}_{1-x}\text{Ag}_x)_2\text{Te}$  ( $0 \leq x \leq 0,6$ ), проявляющих суперионную проводимость в высокотемпературных разупорядоченных фазах. Для всех исследуемых систем определены основные параметры, характеризующие ионный перенос в зависимости от состава, степени нестехиометричности и температуры. Показано, что в точке фазового перехода в  $\text{Cu}_{2,8}\text{Te}$  ионная проводимость не испытывает скачка в пределах погрешности, однако скачкообразно изменяется величина энергии активации ионной проводимости.

4. Впервые проведены комплексные исследования процессов ионного переноса, структуры в твердых растворах с двумя сортами подвижных катио-

нов, проведено разделение парциальных составляющих проводимостей по ионам меди и серебра. Установлено, что в твердых растворах  $(\text{Cu}_{1-x}\text{Ag}_x)_2\text{X}$ , где  $\text{X}=\text{S}, \text{Se}, \text{Te}$  на основе ГЦК модификаций в ионной проводимости участвуют оба сорта катионов. «Чужеродные» катионы занимают тригональные позиции, и имеется определенная корреляция между характером заполнения междоузлий и соотношением парциальных проводимостей. В твердых растворах  $(\text{Cu}_{1-x}\text{Ag}_x)_2\text{Te}$  ( $0 \leq x \leq 0,6$ ) и  $(\text{Cu}_{1-x}\text{Ag}_x)_2\text{Se}$  ( $0 \leq x \leq 0,5$ ) разупорядочение является функцией температуры – с повышением температуры изменяется характер заполнения междоузлий катионами.

5. Проведены систематические исследования процессов химической диффузии в  $\text{Cu}_{2,8}\text{Te}$  и твердых растворах  $(\text{Cu}_{1-x}\text{Ag}_x)_2\text{Te}$  ( $0 \leq x \leq 0,6$ ) в зависимости от состава, степени нестехиометричности и температуры. Показано, что в твердых растворах  $(\text{Cu}_{1-x}\text{Ag}_x)_2\text{X}$ , где  $\text{X}=\text{S}, \text{Se}, \text{Te}$  увеличение содержания серебра приводит к росту значений коэффициентов диффузии радиоактивных изотопов  $^{110}\text{Ag}$ . Значения факторов корреляции для твердых растворов близки к значениям факторов корреляции для бинарных соединений, что указывает на идентичность механизма диффузии в обоих случаях. Процессы установления равновесия в образце с градиентом степени нестехиометричности определяются коэффициентом химической диффузии. Полученные зависимости  $\dot{D}$  от  $\delta$  для твердых растворов хорошо описываются феноменологической теорией химической диффузии.

6. Для обеих систем  $\text{Ag}-\text{ZrSe}_2$  и  $\text{Ag}-\text{ZrTe}_2$  в однофазных областях получены зависимости электропроводности и термоэдс от температуры. Свойства впервые полученных интеркалатных соединений (термоэдс и электропроводность) успешно интерпретированы с применением концепции ковалентных центров  $\text{Zr}-\text{Ag}-\text{Zr}$ , формирующих зону локализованных состояний.

7. Впервые исследовано методами ЯМР, EXAFS поведение подвижной подсистемы при температурах выше и ниже перехода в суперионное состояние в бинарных соединениях и твердых растворах в зависимости от состава и температуры. Установлено, что локальное окружение атомов меди в селениде меди при переходе из несуперионного состояния в суперионное и с отклонением от стехиометрии практически не меняется. Наблюдается интенсивное диффузионное движение катионов меди в  $\text{Cu}_{2,8}\text{Se}$  и в суперионной, и в несуперионной фазе. Доля «неподвижных» (частота движения  $<10^4$  Гц) катионов меди в соединении  $\text{Cu}_{2,8}\text{Se}$  увеличивается с уменьшением  $\delta$ . Спектры ЯМР  $^{63}\text{Cu}$  для разных фаз  $(\text{Cu}_{1-x}\text{Ag}_x)_2\text{Se}$  отличаются химическим сдвигом, увеличивающимся с ростом содержания серебра (100 м.д. для  $\delta=0,2$  и 130 м.д. для  $\delta=0,3$ ), отражая изменение локального окружения ионов меди. В области существования твердых растворов подвижность ионов меди в  $(\text{Cu}_{1-x}\text{Ag}_x)_2\text{Se}$  уменьшается при их частичном замещении ионами серебра.

8. Впервые исследована методом неупругого рассеяния нейтронов динамика решетки смешанных ионно-электронных проводников на основе халькогенидов меди и серебра и их твердых растворов. Проведены измерения кривых дисперсии фононов в монокристаллах  $\text{Cu}_{1,8}\text{Se}$  и  $\text{Cu}_{1,83}\text{Se}$  в суперионной ГЦК фазе. Установлено, что низкоэнергетические моды, которые считаются в ряде работ бездисперсионными, в смешанных ионно-электронных проводниках имеют акустическую природу.

Впервые систематически исследованы обобщенные плотности фононных состояний  $G(\omega)$  для смешанных ионно-электронных проводников в зависимости от температуры и состава. Установлено, что в суперионной и несуперионной фазах наблюдается высокая плотность фононов и линейная зависимость  $G(\omega)$  от частоты в области малых частот. Разупорядочение кристаллической решетки приводит к значительному размытию пиков в более высокочастотной области спектра и смещению спектра в область более высоких частот, что связывается с увеличением жесткости остова в суперионном состоянии. Вид фононного спектра в суперионном состоянии определяется совместным влиянием локального окружения атомов и взаимодействием подвижной и жесткой подрешеток, находящихся в динамическом равновесии, что находится в хорошем согласии с данными структурных исследований, ЯМР и EXAFS.

9. По результатам обобщения экспериментальных данных предложен механизм ионного переноса в смешанных ионно-электронных проводниках, согласно которому из полного числа потенциально подвижных частиц  $N_0$  в любой момент времени часть из них  $N_i$  делокализована. Эти две системы находятся в динамическом равновесии, обмениваясь частицами. Переход катионов подвижной подрешетки из одного равновесного положения в другое происходит в результате коррелированных перескоков. Движение катионов сопровождается возмущением поля эффективного потенциала, сформированного как мобильной подрешеткой, так и жестким остовом. Сильный ангармонизм тепловых колебаний остова способствует перемещению по связям мобильных катионов. Катион практически «туннелирует», перемещаясь из одной тетраэдрической позиции к другой, минуя октаэдрическую. Каждый перескок, в свою очередь, также вызывает перестройку окружения и происходит релаксация мобильной подрешетки к новому метастабильному состоянию. Движения катионов и анионов скоррелированы, при искажении локальных кластеров сохраняется общая точечная группа симметрии

#### ЦИТИРУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА:

1.GSAS. Allen C. Larson, Robert B. Von Dreele LANSCE, MS-H805 Los Alamos National Laboratory, NM 87545.

2.Zlokazov V. B. Delphi-based visual object-oriented programming for the analysis of experimental data in low energy physics. NIM in PhR A, 502/2-3, p.723.

3.Zlokazov V. B. MRIA // J. Appl. Cryst. 1997. V. 30. P. 996.

4.Fullprof J. Rodriguez – Carvajal. Physika. 1993. B.192. P.55.

5.Wagner C., Wagner J.B. Investigations on CuprousSulfide //J. Chem. Phys. 1957. v.26. № 3. p. 1602-1605.

6.Miyatani S. Electronic and Ionic Conduction in  $(\text{Ag}_x\text{Cu}_{1-x})_2\text{Se}$  // J. Phys. Soc. Japan. 1973. V. 34. №2. P. 423-432.

7. Физика суперионных проводников. Под ред. М.Б. Соломона. Рига. «Зинатне». 1982. 315 с.

#### ПУБЛИКАЦИИ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ:

1. Якшибаев Р.А., Конев В.Н., Мухамадеева Н.Н. Структурные особенности и физические свойства высокотемпературных модификаций халькогенидов меди и серебра // VI Всесоюз. конф. по халькогенидам: Тез. докл. Тбилиси, 1983. С. 185.

2. А.с. №1007445, выданное 23 ноября 1982г.. Способ термоманитной обработки деталей // Макаров В.Н., Савельев В.Д., Мухамадеева Н.Н., Устюжанинов В.В.

3.А.с. 1187060 СССР, МКИ G 01N 27/46. Способ определения коэффициента самодиффузии в нестехиометрических соединениях / Р.А. Якшибаев, Н.Н. Мухамадеева (СССР). -№365289/24-25; Заявлено 18.10.83; Опубл. 23.10.85, Бюл. № 39 // Открытия. Изобретения. 1985. № 39. С. 192-193.

4. Якшибаев Р.А., Конев В.Н., Балапанов М.Х., Мухамадеева Н.Н. Потенциал образования и область гомогенности полупроводниковых систем  $\text{A}_2\text{V}$  и их твердых растворов // III Всесоюз. конф. по термодинамике и материаловедению полупроводников: Тез. докл. Москва, 1986. С. 178.

5. Якшибаев Р.А., Конев В.Н., Мухамадеева Н.Н. Исследование фазовых соотношений в квазибинарной системе  $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{Ag}_2\text{Se}$  методом высокотемпературной рентгенографии // III Всесоюз. конф. по халькогенидам: Тез. докл. Караганда, 1986. С. 269.

6. Якшибаев Р.А., Мухамадеева Н.Н. Ионный перенос в изо- и неизо-термических условиях в суперионном проводнике  $\text{Cu}_{2,8}\text{Te}$  // 9-я Всесоюзная конференция по физхимии и электрохимии ионных расплавов и твердых электролитов, Свердловск, 20-22 окт., 1987г., т.3, ч.1, с.257-258.

7. Yakshibaev R.A., Mukhamadeeva N.N., Almukhametov R.F. Phase Transformations and Ionic Transport in the  $\text{Cu}_{2,8}\text{Te}$  Superionic Conductor // Phys. Stat. Sol. (a). 1988. V. 108. P. 135-141.

8. Якшибаев Р.А., Конев В.Н., Мухамадеева Н.Н., Балапанов М.Х. Фазовые соотношения и область гомогенности сплавов  $\text{Ag}_2\text{Se}$  с  $\text{Cu}_2\text{Se}$  // Изв. АН СССР. Неорган. Матер. 1988. Т. 24. № 3. С. 501-503.

9. Yakshibaev R.A., Balapanov M. Kh., Mukhamadeeva N.N., Akmanova G.R. Partial Conductivity of Cations of Different Kinds in the Alloys of  $\text{Ag}_2\text{X}-\text{Cu}_2\text{X}$  (X=Se, Te) Mixed Conductors // Phys. Stat. Sol. (a). 1989. V. 112. P. 97-100.

10. Якшибаев Р.А., Мухамадеева Н.Н., Конев В.Н. Фазовые превращения, ионная проводимость и диффузия в суперионном проводнике  $\text{Cu}_{2-\delta}\text{Te}$  // Изв. АН СССР. Неорган. матер. 1989. Т. 25. № 10. С. 1749-1751.

11. Yakshibaev R.A., Mukhamadeeva N.N., Kadrgulov R.F. Fine Structure of  $(\text{Ag}_{1-x}\text{Cu}_x)_2\text{Se}$  Superionic Conductor Alloy // Ext. Abs. XV Congress International Union of Crystallography. Bordeaux, France. 1990. P. 123.

12. Yakshibaev R.A., Mukhamadeeva N.N., Kadrgulov R.F. Phase Relation, ionic Transport and Diffusion in the Alloys of  $\text{Ag}_2\text{Te}-\text{Cu}_2\text{Te}$  // Phys. Stat. Sol. (a). 1990. V. 121. P. 111-117.

13. Bickulova N.N., Bickulov V.T., Yagafarova Z.A. Structural peculiarities and ionic conductivity induced by electronic field of mixed conductors  $\text{Cu}_2\text{Se}$ ,  $\text{Ag}_2\text{Te}$  and solid solutions  $(\text{Ag}_{1-x}\text{Cu}_x)_2\text{X}$  (X=Se, Te) // 10 th International Conference on Solide State Ionics 3-8 december 1995: Book of abstracts, Singapore. 1995. p.175.

14. Биккулова Н.Н., Ягафарова З.А. Исследование структурных особенностей суперионных проводников  $\text{Cu}_2\text{Se}$ ,  $\text{Ag}_2\text{Te}$  и твердых растворов  $(\text{Ag}_{1-x}\text{Cu}_x)_2\text{X}$  (X=Se, Te,  $0 < x < 1$ ) методами высокотемпературной рентгенографии // 13 международное совещание по рентгенографии минерального сырья, Белгород, 17-20 октября, 1995г. с.72-73.

15. Патент 2072322 РФ, МКИ<sup>6</sup> С01В 33/32. Шихта для силикатного стекла, способ ее приготовления и способ варки силикатного стекла / Васильев В.П., Гимаев Р.Н., Елисеева И.С., Биккулова Н.Н., Якшибаев Р.А., Кадрыгулов Р.Ф. Свидетельство № 2072322 на изобретение по заявке № 9303264, зарегистр. в реестре изобретений 27. 01.97.

16. Якшибаев Р.А., Биккулова Н.Н., Латыпов Д.Г., Ягафарова З.А. Динамика кристаллической решетки суперионного проводника  $\text{CuCrS}_2$  // Сборник трудов. Структурные, магнитоупругие, динамические эффекты в упорядоченных средах. Уфа, БГУ, 1997г., с.168-172

17. Naibrahmanov N.S., Titov A.N., Bickulova N.N., Gareeva M.J. Phase diagram and electron features of zirconium di-telluride, intercalated by silver // 11th International Conference on Solid State Ionics, Honolulu, Hawaii, USA, November 16-2, 1997, p.128.

18. Биккулова Н.Н., Хайбрахманов Н.С., Рахимов Р.М. Фазовая диаграмма интеркалатного соединения  $\text{AgZrTe}_2$  // Сб. научных трудов конферен-

ции “Физика конденсированного состояния”, Стерлитамак, СГПИ, 22-25 сентября, 1997г., т.2, с. 94 –95.

19. Биккулова Н.Н., Хайбрахманов Н.С. Фазовая диаграмма интеркалатного соединения  $\text{Ag}_x\text{ZrTe}_2$  // XI конференция по физической химии и электрохимии расплавленных и твердых электролитов, Екатеринбург, 25-29 января 1998г., II том, с.155.

20. Титов А.Н., Биккулова Н.Н., Ягафарова З.А. Фазовая диаграмма и структурные особенности интеркалатного соединения  $\text{Ag}_x\text{ZrSe}_2$  // Кристаллография-98: Сборник трудов II Уральского кристаллографического совещания, 17-19 ноября 1998 г. Сыктывкар: Институт геологии Коми НЦ Уральского отделения РАН, 1998. с. 7.

21. Биккулова Н.Н., Биккулов В.Т., Ягафарова З.А., Гимадеев Р.Р. Исследование фазовой диаграммы и структурных особенностей системы  $\text{Ag}_x\text{ZrSe}_2$  электрохимическими методами // Дифференциальные уравнения и их приложения в физике: Сборник научных трудов. Стерлитамак: СГПИ, 1999. с. 127.

22. Биккулова Н.Н., Биккулов В.Т., Ягафарова З.А., Гимадеев Р.Р. Фазовая диаграмма диселенида циркония интеркалированного серебром. // Резонансные и нелинейные явления в конденсированных средах: Сборник научных трудов Региональной конференции 25-26 ноября 1999 г. Уфа: РИО БашГУ, 1999. с. 55-56.

23. Биккулова Н.Н., Данилкин С.А., Семенов В.А., Ядровский Е.Л. Низкочастотные колебательные моды в суперионном проводнике  $\text{Cu}_{2-\delta}\text{Se}$  // XVI совещание по использованию рассеяния нейтронов в исследованиях конденсированного состояния. Обнинск, 13-17 сентября 1999 г. стр. 43.

24. Данилкин С.А., Биккулова Н.Н., Семенов В.А., Ядровский Е.Л., Ягафарова З.А., Гареева М.Я. Низкочастотные колебательные моды в суперионном проводнике  $\text{Cu}_{2-x}\text{Se}$  // Вестник Башкирского Университета. 2000. № 1. с. 33-35.

25. Биккулова Н.Н., Данилкин С.А., Бескровный А.И., Ядровский Е.Л., Семенов В.А., Скоморохов А.Н., Балапанов М.Х., Асылгужина Г.Н. Структурные особенности суперионного проводника  $\text{Li}_{0.25}\text{Cu}_{1.75}\text{Se}$  // Международный симпозиум «Порядок, беспорядок и свойства оксидов» ОДРО-2002, Сочи, 9-12 сентября 2002: Сборник трудов. Ч.1. Ростов н/Д: 2002. С. 37.

26. Биккулова Н.Н., Филиппов А.И., Данилкин С.А., Скоморохов А.Н., Славченков П.С., Сагдаткиреева М.Б., Асылгужина Г.Н. Моделирование ионной проводимости в суперионной фазе селенида меди // SPDS-2002, Сочи, 27 августа – 2 сентября 2002 г: Сборник трудов. Ростов н/Д: 2002, с. 32.

27. Биккулова Н.Н., Якшибаев Р.А., Асылгужина Г.Н., Сагдаткиреева М.Б. Суперионная проводимость в твердых растворах халькогенидов меди и

серебра // Международный симпозиум «Фазовые превращения в твердых растворах и сплавах» ОМА-2002, Сочи, 4-7 сентября 2002: Сборник трудов. Ч.1. Ростов н/Д: 2002. С. 28.

28. Сагдаткиреева М.Б., Мухутдинова А.Р., Биккулова Н.Н. Влияние магнитострикции на спектр магнитоупругих волн многоосных ферромагнетиков с наклонной анизотропией // Известия АН. Серия физическая. 2002. т. 66. № 6. с. 865-866.

29. Титов А.Н., Ягафарова З.А., Биккулова Н.Н., Сагдаткиреева М.Б. Синтез и исследование фазовой диаграммы, структурных особенностей интеркалатного соединения  $Ag_xZrSe_2$  // Известия Академии Наук. Серия физическая. 2002. т.66. № 6. с.874.

30. Титов А.Н., Ягафарова З.А., Биккулова Н.Н. Уточнение фазовой диаграммы интеркалатного соединения  $Ag_xZrSe_2$  методами кулонометрического титрования и рентгеноструктурного анализа // Фазовые превращения в твердых растворах и сплавах. ОМА-2002, Международный симпозиум 4-7 сентября 2002 г. г Сочи: Сборник трудов. Ростов-на-Дону: Изд-во РГПУ. ч. II. с.118.

31. Ягафарова З.А., Биккулова Н.Н., Бескровный А.И., Ядровский Е.Л. Исследование структурных особенностей интеркалатного соединения  $Ag_{0.25}ZrSe_2$  методом нейтронной дифракции. // Порядок, беспорядок и свойства оксидов. ОДРО-2002. Международный симпозиум 9-12 сентября 2002 г. г. Сочи: Сборник трудов. Ростов-на-Дону: Изд-во РГПУ, ч. II. с. 126.

32. Биккулова Н.Н., Данилкин С.А., Асылгузина Г.Н., Скоморохов А.Н., Исследование фазового перехода суперионик – несуперионик в монокристалле  $Cu_{1.8}Se$  // Международный симпозиум «Порядок, беспорядок и свойства оксидов» ОДРО-2003, Сочи, сентября 2003: Сборник трудов. - Ростов н/Д: 2003. С. 27.

33. Биккулова Н.Н., Данилкин С.А., Бескровный А.И., Асылгузина Г.Н., Скоморохов А.Н., Биккулов В.Т. Структурные особенности высокотемпературных фаз твердых растворов на основе селенида меди // Международный симпозиум «Фазовые превращения в твердых растворах и сплавах» ОМА-2003, Сочи, 2-5 сентября 2003: Сборник трудов. Ростов н/Д: 2003. С. 13.

34. Bickulova N.N., Danilkin S.A., Beskrovny A.I., Asylguzhina G.N., Skomorochov A.N., Jadroviski E.L., Bickulov V.T. Neutron scattering study of phase transformations in solid solutions  $X_{0.25}Cu_{1.75}Se$  (X=Li, Ag) // Programme and abstracts of the International Conference on Selected problems of Modern Physics. Dubne: JINR, 2003. P. 204.

35. Биккулова Н.Н., Данилкин С.А., Бескровный А.И., Ядровский Е.Л., Семенов В.А., Скоморохов А.Н., Балапанов М.Х., Сагдаткиреева М.Б., Асыл-

гузина Г.Н., Мухамедьянов У.Х. Нейтронографическое исследование фазовых переходов в суперионном проводнике  $Li_{0.25}Cu_{1.75}Se$  // Кристаллография. 2003. Т. 48. № 3. С. 502-505.

36. Биккулова Н.Н., Данилкин С.А., Фуэс Х., Ядровский Е.Л., Бескровный А.И., Скоморохов А.Н., Ягафарова З.А., Асылгузина Г.Н. Исследование структурных особенностей селенидов меди нестехиометрических составов методами упругого рассеяния нейтронов и рентгенографии // Кристаллография. 2003. Т. 48. № 3. С. 414-417.

37. Биккулова Н.Н., Якшибаев Р.А., Сагдаткиреева М.Б., Асылгузина Г.Н. Суперионная проводимость в твердых растворах халькогенидов меди и серебра // Известия РАН, серия физическая. 2003. Т.67. № 7. С. 915-917.

38. Danilkin S.A., Skomorochov A.N., Hoser A., Fuess H., Rajevas V., Bickulova N.N. // J. Alloys and Compounds. 2003. V.361. P. 57-61.

39. Skomorochov A.N., Asylguzhina G.N., Bickulova N.N., Beskrovny A.I., Knapp M., Rajevas V., Danilkin S.A., Fuess H. Average structure in stoichiometry dependent  $\alpha$ - $Cu_{2.8}Se$  // Programme and abstracts of the International Conference on Selected problems of Modern Physics. Dubne: JINR, 2003. P. 205.

40. Skomorochov A.N., Danilkin S.A., Semenov V.A., Puchkov A.V., Rajevas V., Fuess H., Asylguzhina G.N., Bickulova N.N. Phonon density of states in superionic and non-superionic  $Li_{0.25}Cu_{1.75}Se$  // Programme and abstracts of the International Conference on Selected problems of Modern Physics. Dubne: JINR, 2003. P. 207.

41. Титов А.Н., Ягафарова З.А., Биккулова Н.Н. Исследование диселенида циркония, интеркалированного серебром // Физика твердого тела. 2003. т.45. с.1968-1972.

42. Ягафарова З.А., Биккулова Н.Н. Особенности строения кристаллической структуры низкотемпературной  $\alpha$ -фазы селенида меди // Спектральная теория дифференциальных операторов и родственные проблемы. Международная научная конференция 24-28 июня 2003 г. Стерлитамак: Сборник трудов.- Уфа: Изд-во «Гилем».2003. т. 3. с. 284.

43. Биккулова Н.Н., Данилкин С.А., Бескровный А.И., Асылгузина Г.Н., Скоморохов А.Н., Ядровский Е.Л. Исследование структурных особенностей высокотемпературных фаз твердых растворов на основе селенида меди // Известие РАН, серия физическая. 2004. Т.68. № 5. С. 604-606.

44. Балапанов М.Х., Якшибаев Р.А., Надеждина А.Ф., Биккулова Н.Н., Зиннуров И.Б. Влияние катионного разупорядочения на физические свойства сплавов  $Li_xCu_{2-x}Se$  // Международный симпозиум «Фазовые превращения в твердых растворах и сплавах» ОМА-2004, Сочи, 6-10 сентября 2004: Сборник трудов. Ростов н/Д: 2004. С. 32.

45. Биккулова Н.Н., Асылгужина Г.Н., Бескровный А.И., Ядровский Е.Л., Скоморохов А.Н. Исследование кристаллической структуры, особенностей фазовых переходов и явления ионного переноса в суперионных проводниках твердых растворов на основе халькогенидов меди и серебра // Международный симпозиум «Фазовые превращения в твердых растворах и сплавах» ОМА-2004, Сочи, 6-10 сентября 2004: Сб. трудов. Ростов н/Д: 2004. С. 11.

46. Биккулова Н.Н., Асылгужина Г.Н., Титова С.Г., Яналиев А.Д. Исследование ближнего порядка и динамики решетки селенида меди  $\text{Cu}_{2-x}\text{Se}$  // Известия РАН, серия физическая. 2005. Т.69. № 7. С. 939-940.

47. Биккулова Н.Н., Данилкин С.А., Бескровный А.И., Асылгужина Г.Н., Скоморохов А.Н., Ядровский Е.Л. Исследование структурных особенностей высокотемпературных фаз твердых растворов на основе селенида меди // Известия РАН, серия физическая. 2004. Т.68. № 5. С. 604-606.

48. Биккулова Н.Н., Данилкин С.А., Асылгужина Г.Н. Фазовые превращения монокристалла  $\text{Cu}_{1.8}\text{Se}$  // Известия РАН, серия физическая. 2004. Т.68. № 10. С. 1522-1524.

49. Balapanov M. Kh., Bikkulova N. N., Mukhamedyanov U. Kh., Asilguschina G. N., Musalimov R. Sh., Zeleev M. Kh. Phase transitions and transport phenomena in  $\text{Li}_{0.25}\text{Cu}_{1.75}\text{Se}$  superionic compound // Phys. Stat. Sol. (b). 2004. V. 241. № 18. P. 3517-3524.

50. Asylgushina G.N., Bikkulova N.N., Titova S.G., Kochubey D.I. Interaction between crystal lattice and mobile ions in copper selenides studies by EXAFS spectroscopy // Nuclear Instruments and Methods in Physics research. A. 2005. V.543.P. 194-195.

*Автор выражает благодарность Титову А.Н. и Титовой С.Г. (УрО-РАН, г. Екатеринбург) за помощь при проведении экспериментов, обсуждении результатов, а также признательность Ядровскому Е.Л., Бескровному А.И. (ОИЯИ, г.Дубна), Данилкину С.А., Семенову В.А., Скоморохову А.Н. (ФЭИ, г.Обнинск) за сотрудничество и помощь при проведении нейтронно-графических исследований.*