

На правах рукописи

Работа выполнена в Башкирском Государственном Университете

КУТУШЕВА РАИСА МУЛЛАГАЛИЕВНА

Научные руководители: доктор физико-математических наук,
профессор Якшибаев Р.А.,

кандидат физико-математических наук,
доцент Альмухаметов Р.Ф.

**СТРУКТУРНЫЕ ОСОБЕННОСТИ И ИОННЫЙ ПЕРЕНОС В
ТВЕРДЫХ РАСТВОРАХ $CuCr_{1-x}V_xSe_2$ и $CuCr_{1-x}Ti_xSe_2$**

Официальные оппоненты: доктор физико-математических наук,
профессор Березин В.М.,

доктор физико-математических наук,
с. н. с. Лачинов А.Н.

Специальность 01.04.07 - физика конденсированного состояния

Ведущая организация: Уральский Государственный Университет

Защита диссертации состоится 30 января 2004 года в 14 часов на заседании диссертационного совета Д 002.099.01 по присуждению ученой степени кандидата физико-математических наук в Институте физики молекул и кристаллов Уфимского научного центра РАН по адресу: 450075, г. Уфа, пр. Октября, 151.

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

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке ИФМК
УНЦ РАН

Автореферат разослан 22 декабря 2003 г.

Уфа-2003

Ученый секретарь
диссертационного совета Д 002.099.01

Ломакин Г.С.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Явление быстрого ионного переноса в твердых телах представляет фундаментальный интерес. Это связано как с необычностью самого явления, так и с недостаточностью исследований его природы. Одновременное влияние различных факторов осложняет изучение механизмов быстрого ионного переноса. Из литературных данных известно, что параметры ионного переноса определяются размером и зарядом подвижных ионов, величиной свободного объема элементарной ячейки, размерами каналов проводимости, концентрацией точечных дефектов, степенью структурной разупорядоченности, микроструктурой образца и т.д. Однако систематические исследования влияния указанных факторов на подвижность ионов проведены мало. Из-за сложности данного явления необходимо проведение исследований на соединениях с относительно простой кристаллической структурой.

Большинство исследований выполнено на соединениях с проводимостью по ионам кислорода и щелочных металлов. Соединения с проводимостью по ионам меди и серебра, по двух- и трехвалентным ионам являются малоизученными.

Практический интерес к данному явлению связан с тем, что материалы с высокой ионной проводимостью благодаря их необычным свойствам являются перспективными материалами для использования в различных электрохимических устройствах: в источниках тока, в ионных насосах, в датчиках состава, в высокоемких конденсаторах, в солнечных элементах и т.д. Применение этих материалов позволяет повысить удельную емкость источников тока и уменьшить их габариты, повысить чувствительность датчиков, улучшить эффективность использования топлива и т.д.

В данной работе в качестве объектов исследований выбраны твердые растворы $CuCr_{1-x}V_xSe_2$ и $CuCr_{1-x}Ti_xSe_2$ со слоистой структурой. Структура подобных соединений YMX_2 состоит из тройных атомных слоев $X-M-X$ (X -халькоген, M -переходный металл), перпендикулярных к гексагональной оси c [1]. Атомы переходного металла M внутри тройных слоев MX_2 связаны с атомами халькогена X сильными ионно-ковалентными связями, а тройные слои MX_2 связаны друг с другом слабыми Ван-дер-Ваальсовыми силами. Поэтому в промежутки между тройными слоями могут быть легко внедрены другие атомы. Внедренные атомы одновалентного металла Y слабо связаны с кристаллической решеткой, поэтому проявляют высокую подвижность.

Путем замещения хрома титаном и ванадием в тройных слоях $CrSe_2$, можно менять связи атомов переходного металла с атомами селена,

средние межатомные расстояния и размеры Ван-дер-Ваальсовых щелей. Это позволит изучить роль связи между атомами жесткого каркаса и размеров Ван-дер-Ваальсовых щелей в определении высокой подвижности катионов меди.

Цель работы состояла в исследовании механизмов быстрого ионного переноса в соединениях со слоистой структурой в зависимости от особенностей кристаллического строения и зарядов подвижных катионов.

Для достижения поставленной цели в работе были решены следующие основные задачи:

1. Отработка технологии синтеза и синтез твердых растворов $CuCr_{1-x}V_xSe_2$ и $CuCr_{1-x}Ti_xSe_2$.
2. Изучение фазовых соотношений в системах $CuSe-(1-x)CrSe-xVSe$ и $CuSe-(1-x)CrSe-xTiSe$.
3. Исследование особенностей кристаллической структуры твердых растворов $CuCr_{1-x}V_xSe_2$ и $CuCr_{1-x}Ti_xSe_2$ и характера распределения подвижных катионов меди по различным кристаллографическим позициям.
4. Исследование состояний окисления атомов в твердых растворах $CuCr_{1-x}V_xSe_2$ и $CuCr_{1-x}Ti_xSe_2$.
5. Исследование параметров ионного и электронного переноса в зависимости от особенностей кристаллической структуры и характера взаимодействия атомов.
6. Исследование сопряженной химической диффузии катионов меди и электронов в системах $CuSe-(1-x)CrSe-xVSe$ и $CuSe-(1-x)CrSe-xTiSe$.

Научная новизна. Впервые синтезированы твердые растворы $CuCr_{1-x}V_xSe_2$ ($x=0, 0.05, 0.10, 0.15, 0.20, 0.25$), $CuCr_{1-x}Ti_xSe_2$ ($x=0.02, 0.03, 0.04, 0.05, 0.075, 0.10, 0.15$) и проведены структурные исследования.

Исследованы фазовые соотношения в системах $CuSe-(1-x)CrSe-xVSe$ и $CuSe-(1-x)CrSe-xTiSe$. Установлено, что в системе $CuSe-(1-x)CrSe-xVSe$ образуются твердые растворы замещения хрома ванадием $CuCr_{1-x}V_xSe_2$ изоморфные $CuCrSe_2$ до $x=0.25$. В системе обнаружены шпинельная фаза $CuCr_2Se_4$ и фаза Cu_3VSe_4 . Фаза $CuCr_2Se_4$ обнаружена в образцах составов с $0 \leq x \leq 0.1$, ее содержание не превышает 5%. Фаза Cu_3VSe_4 обнаружена в составах с $x \geq 0.05$. В образцах с $0.05 \leq x \leq 0.25$ ее содержание составляет ~5%.

Показано, что в системе $CuSe-(1-x)CrSe-xTiSe$ образуются твердые растворы замещения хрома титаном $CuCr_{1-x}Ti_xSe_2$ изоморфные $CuCrSe_2$ до $x=0.15$. Во всех составах системы обнаружена шпинельная фаза $CuCr_2Se_4$, в составах с $x \geq 0.1$ обнаружен селенид меди Cu_2Se . В составах с $0 \leq x \leq 0.15$ содержание данных примесных фаз не превышает 10-15%.

Установлено, что в твердых растворах $CuCr_{1-x}V_xSe_2$ и $CuCr_{1-x}Ti_xSe_2$ хром проявляет валентность 2+ и 3+, катионы меди, соответственно, проявляют валентность 2+ и 1+. Показано, что в исследуемых твердых растворах имеет место изовалентное замещение хрома ванадием и титаном.

Исследуемые образцы являются смешанными ионно-электронными проводниками. Величина Cu -катионной проводимости растет с увеличением размеров элементарной ячейки. Размеры Ван-дер-Ваальсовых щелей играют основную роль в определении параметров ионного переноса.

На защиту выносятся следующие положения:

- В системах $CuSe-(1-x)CrSe-xVSe$, $CuSe-(1-x)CrSe-xTiSe$ образуются соответственно твердые растворы замещения хрома ванадием $CuCr_{1-x}V_xSe_2$ и твердые растворы замещения хрома титаном $CuCr_{1-x}Ti_xSe_2$.
- В исследуемых твердых растворах наблюдаются изовалентные замещения хрома ванадием и титаном. С изменением состава твердых растворов происходят изменения валентности атомов переходных металлов с 3+ до 2+, атомов меди - с 1+ до 2+.
- Исследуемые твердые растворы являются смешанными электронно- Cu -катионными проводниками. Величины ионной проводимости и коэффициентов химической диффузии атомов меди определяются размерами Ван-дер-Ваальсовых щелей и зарядом подвижных катионов меди

Научная и практическая ценность. Полученные в работе научные результаты по механизмам ионного транспорта в квазидвумерных соединениях могут быть использованы при разработке теории быстрого ионного переноса в твердых телах.

Синтезированные образцы могут быть использованы в качестве функциональных элементов в различных электрохимических устройствах.

Апробация работы. Основные результаты работы докладывались на региональных школах-конференциях для студентов, аспирантов и молодых ученых по математике и физике (2001-2002 г., г. Уфа), на научной конференции "Молодые ученые Волго-Уральского региона на рубеже веков" (24-26 октября 2001 г., г. Уфа), на научно-практической конференции "Физика в Башкортостане" (27-28 сентября 2001 г., г. Уфа), на VIII Российской научной студенческой конференции "Физика твердого тела" (14-16 мая 2002 г., г. Томск), на Международном симпозиуме "Фазовые превращения в твердых растворах и сплавах" (4-7 сентября 2002 г., г. Сочи), на Втором семинаре СО РАН-УрО РАН "Новые неорганические материалы и химическая термодинамика" (24-26 сентября 2002 г., г. Екатеринбург), на Международной конференции "Физика электронных материалов" (1-4 октября 2002 г., г. Калуга), на

Международной научной конференции "Химия твердого тела и современные микро- и нанотехнологии" (13-18 октября 2002 г., г. Кисловодск).

Публикации. Основное содержание диссертации опубликовано в 22 работах, из них 12-статьи в международных и отечественных изданиях.

Структура и объем работы. Диссертационная работа состоит из введения, четырех глав, заключения и списка цитируемой литературы. Диссертация изложена на 134 страницах машинописного текста, включая 47 рисунка, 8 таблиц. Список цитируемой литературы состоит из 114 наименований. В конце каждого параграфа дается резюме полученным результатам.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность темы диссертации, сформулированы цели и поставлены основные задачи работы, отражены моменты, составляющие ее научную новизну, а также перечислены основные положения, выносимые на защиту. Введение также содержит разделы **Апробации результатов работы, Публикации, Структура и объем диссертации.**

Глава I. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРНЫХ ДАННЫХ ПО СТРУКТУРЕ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИМ СВОЙСТВАМ СОЕДИНЕНИЙ $MCrX_2$ ($M-Cu, Ag; X-S, Se$)

В первой главе рассмотрены различные типы структур дихалькогенидов переходных металлов. Соединения $MCrX_2$ имеют гексагональную структуру, образованную из чередующихся атомных слоев $-X-Cr-X-M-X-Cr-X-$, перпендикулярных к гексагональной оси. Атомы переходного металла внутри тройных слоев CrX_2 имеют октаэдрическую или тригонально-призматическую координацию. При формировании физических свойств таких соединений важную роль играют тип координации атомов металла, последовательность упаковки тройных слоев, взаимная ориентация тригональных призм в соседних тройных слоях и т.д.

Соединения $MCrX_2$ ($M-Cu, Ag; X-S, Se$) впервые были синтезированы Ханом и Лорентом [2]. Элементарная ячейка соединений $MCrX_2$ в гексагональном представлении содержит три формульные единицы. Низкотемпературная фаза соединений $MCrX_2$ относится к пространственной группе $R\bar{3}m$, высокотемпературная фаза - к $R\bar{3}m$. В такой модели атомы халькогена образуют слегка искаженную кубическую решетку, в октаэдрических позициях которой находятся атомы хрома, а в тетраэдрических - атомы меди или серебра. Тетраэдрические позиции

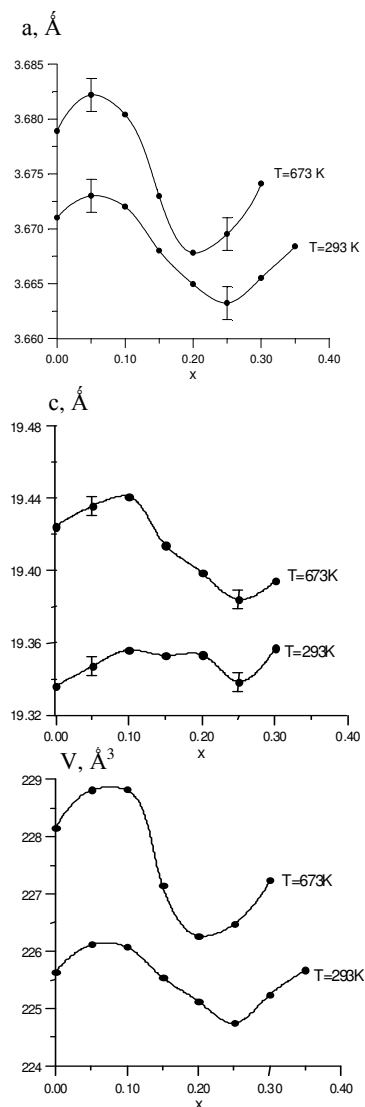


Рис.1. Зависимость параметров a , c и объема элементарной ячейки твердых растворов $CuCr_{1-x}V_xSe_2$ от содержания VSe в образцах $CuSe-(1-x)CrSe-xVSe$.

шпинельной фазы отсутствуют, что объясняется ее распадом при данной температуре. Фаза Cu_3VSe_4 присутствует в составах с $x \geq 0.05$ во всем исследуемом интервале температур от комнатной до $600^\circ C$. Для составов с $x = 0.05, 0.1, 0.15, 0.2, 0.25$ ее содержание не превышает $\sim 5\%$. Для составов с $x \geq 0.30$ содержание фазы Cu_3VSe_4 резко увеличивается. Твердые растворы $CuCr_{1-x}V_xSe_2$ во всем исследуемом интервале температур от комнатной до $873 K$ имеют гексагональную структуру.

Зависимости параметров элементарной ячейки от состава образцов и температуры исследовались по линиям (110), (108), (204). На рисунке 1 представлены параметры a , c и объем V элементарной ячейки твердых растворов $CuCr_{1-x}V_xSe_2$ в зависимости от содержания VSe в образцах $CuSe-(1-x)CrSe-xVSe$ при двух различных температурах. Из рис. 1 видно, что в интервале составов $0 < x < 0.10$ при комнатной температуре с увеличением содержания ванадия параметр c и объем элементарной ячейки V увеличиваются, а параметр a увеличивается в интервале составов $0 < x < 0.05$. Далее при увеличении содержания ванадия параметры a , c и объем элементарной ячейки V монотонно уменьшаются, проходят через минимум при $x = 0.25$ и снова возрастают. При температуре $T = 673 K$ минимумы на кривых $a(x)$, $c(x)$ и $V(x)$ смещаются в сторону уменьшения x до $x = 0.20$. Полученные зависимости

параметров элементарной ячейки от содержания VSe позволяют предположить, что в системе $CuSe-(1-x)CrSe-xVSe$ образуются твердые растворы замещения хрома ванадием $CuCr_{1-x}V_xSe_2$. При повышении температуры от $293 K$ до $673 K$ предел замещения хрома ванадием уменьшается с $x = 0.25$ до $x = 0.20$. Анализ концентрационных зависимостей параметров элементарной ячейки с учетом значений ионных радиусов позволяет определить валентности хрома и ванадия. По Белову и Бокию ионные радиусы хрома и ванадия имеют следующие значения: $R_{Cr^{2+}} = 0.83 \text{ \AA}$, $R_{Cr^{3+}} = 0.64 \text{ \AA}$, $R_{V^{2+}} = 0.72 \text{ \AA}$, $R_{V^{3+}} = 0.67 \text{ \AA}$ [5]. Исходя из этих данных, рост размеров элементарной ячейки с увеличением содержания ванадия в интервале составов $0 < x < 0.1$ можно объяснить тем, что трехвалентный хром замещается трехвалентным ванадием. Уменьшение же размеров элементарной ячейки с увеличением содержания ванадия в интервале составов $0.1 < x < 0.25$ объясняется тем, что двухвалентный хром замещается двухвалентным ванадием.

В результате исследований распределения катионов меди по кристаллографическим позициям установлено, что кристаллографические позиции внутри тройных слоев и β -позиции заселены менее чем на 5-10%. Катионы меди в основном занимают тетраэдрические α -позиции и октаэдрические позиции. При изменении температуры и состава исследуемых твердых растворов происходит изменение заселенности кристаллографических позиций катионами меди.

С целью выяснения состояний валентности атомов и влияния характера химической связи на перенос катионов меди проводили исследования парамагнитной восприимчивости χ методом Фарадея в интервале температур от комнатной до $500^\circ C$. В результате исследований установлено, что образцы составов с $x = 0, 0.05, 0.1$ до температуры $\sim 150^\circ C$ являются сильномагнитными, а выше этой температуры - парамагнитными. Это обусловлено наличием в образцах примесной фазы $CuCr_2Se_4$ с ферромагнитной точкой Кюри около $160^\circ C$. Образцы составов с $x \geq 0.15$ являются парамагнитными во всем исследуемом интервале температур от комнатной до $500^\circ C$. Для составов с $x = 0, 0.05, 0.1, 0.15$ температурные зависимости обратной парамагнитной восприимчивости $1/\chi(T)$ состоят из двух линейных участков, а для составов $x \geq 0.20$ - являются линейными во всем исследуемом интервале температур. В таблице 2 приведены значения температур излома кривых $1/\chi(T)$ для составов с $x = 0, 0.05, 0.1, 0.15$. Температуры перегиба зависимостей $1/\chi(T)$ близки к температурам, при которых наблюдается резкое снижение вероятности заселения атомами меди октаэдрических позиций.

Таблица Температуры излома на кривых $1/\chi(T)$ для образцов $CuSe-(1-x)CrSe-xVSe$

x	T, °C
0	330
0.05	230
0.10	200
0.15	150

По тангенсу угла наклона экспериментальных зависимостей обратной парамагнитной восприимчивости от температуры $1/\chi(T)$ мы определили значения эффективных магнитных моментов в магнетонах Бора на формульную единицу $CuCr_{1-x}V_xSe_2$. Эффективные магнитные моменты были также рассчитаны теоретически для различных моделей. При расчетах предполагали, что орбитальные моменты атомов, входящих в исследуемые соединения, полностью "заморожены" кристаллическим полем. Это предположение справедливо для исследуемых образцов [6].

На рис.2 приведены значения экспериментальных и расчетных эффективных магнитных моментов в зависимости от состава образцов. Из рисунка видно, что для составов с $x=0, 0.05, 0.1$ экспериментальные эффективные магнитные моменты, определенные из низкотемпературной линейной части кривых $1/\chi(T)$, близки к расчетным, полученным в предположении, что хром и ванадий проявляют валентность 3+. Для высокотемпературной области значения экспериментальных эффективных моментов этих составов лежат несколько ниже расчетной линии 5, полученной в предположении, что хром и ванадий проявляют валентность 2+. Положение расчетных линий на рис.2 показывает, что присутствие Cr^{3+} приводит к уменьшению значений эффективных магнитных моментов. Поэтому заниженные значения экспериментальных эффективных магнитных моментов образцов могут быть объяснены присутствием трехвалентного хрома. Таким образом, излом на зависимостях $1/\chi(T)$ для образцов с $x \leq 0.15$ связан со снижением валентности хрома и ванадия с 3+ до 2+.

Для образцов составов с $0.20 \leq x \leq 0.3$ зависимости $1/\chi(T)$ линейны во всем исследуемом интервале температур. Экспериментальные значения эффективных магнитных моментов для этих составов удовлетворительно согласуются с расчетными, полученными при условии, что хром и ванадий имеют валентности 2+ во всем исследуемом интервале температур. Это подтверждает вывод, полученный из структурных исследований, об изовалентном замещении Cr^{2+} ионами V^{2+} в интервале $0.1 < x < 0.25$.

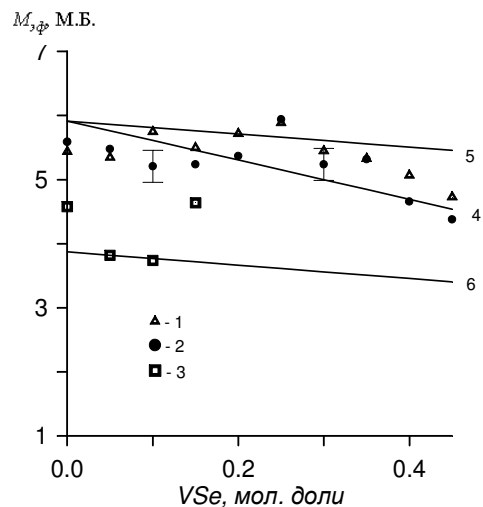


Рис.2. Зависимость эффективных магнитных моментов образцов составов $CuSe-(1-x)CrSe-xVSe$ от содержания VSe (1-для гомогенизированных образцов; 2-для закаленных образцов; 3-данные, полученные из низкотемпературной части кривых $1/\chi(T)$; 4, 5, 6-расчет для замещений $Cr^{2+}-V^{3+}$; $Cr^{2+}-V^{2+}$; $Cr^{3+}-V^{3+}$ соответственно)

Рост эффективных магнитных моментов образцов составов с $x \geq 0.1$ с увеличением содержания VSe свидетельствует о снижении валентности хрома с 3+ до 2+.

Для уменьшения влияния шпинельной фазы на результаты измерений проводили закалку образцов от $1000^\circ C$ путем охлаждения вместе с печью. Значения эффективных магнитных моментов для этих образцов также представлены на рис.2. Видно, что данные для закаленных и гомогенизированных образцов близки, что свидетельствует о незначительном влиянии шпинельной фазы. По зависимостям $1/\chi(T)$ определили значения парамагнитной температуры Кюри T_c (рис.3). T_c монотонно убывает с ростом содержания ванадия до $x=0.25$ и меняет знак наклона. Полученная зависимость температуры Кюри подтверждает вывод об образовании твердых растворов $CuCr_{1-x}V_xSe_2$ до $x=0.25$. Парамагнитная температура Кюри для всех составов имеет отрицательный знак, что свидетельствует о наличии антиферромагнитного взаимодействия между магнитными моментами в исследуемых твердых растворах.

Исследуемые образцы системы $CuSe-(1-x)CrSe-xVSe$ являются смешанными электронно- Cu -катионными проводниками. Примесные фазы $CuCr_2Se_4$ и Cu_3VSe_4 , содержащиеся в образцах системы $CuSe-(1-x)CrSe-xVSe$, не являются ионными проводниками. Поэтому ионная проводимость образцов обусловлена высокой подвижностью атомов меди в $CuCr_{1-x}V_xSe$. Ионную проводимость образцов исследовали в температурном интервале 623-703 К. На рис.4 приведена зависимость ионной проводимости σ_i образцов системы $CuSe-(1-x)CrSe-xVSe$ от содержания VSe . Из сравнения

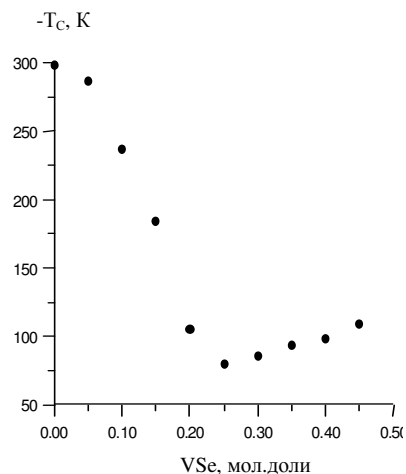


Рис.3. Зависимость парамагнитной температуры Кюри образцов составов $CuSe-(1-x)CrSe-xVSe$ от содержания VSe

хода кривых на рис.1 и 4 следует, что кривая зависимости ионной проводимости от состава коррелирует с зависимостями параметров a , c и объема V элементарной ячейки твердых растворов $CuCr_{1-x}V_xSe_2$ от содержания VSe . Это подтверждает вывод об образовании в системе $CuSe-(1-x)CrSe-xVSe$ твердых растворов $CuCr_{1-x}V_xSe_2$ до состава с $x=0.20$. На рис.5 ионная проводимость σ_i представлена в зависимости от объема элементарной ячейки. Видно, что ионная проводимость образцов растет с ростом размеров элементарной ячейки. Это объясняется облегчением

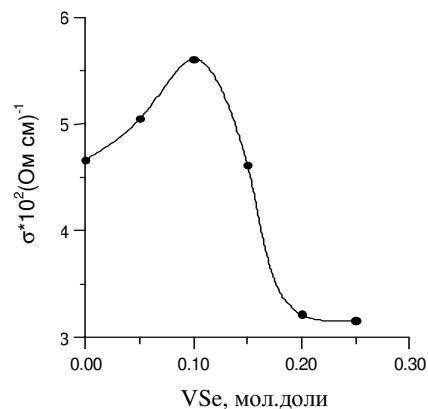


Рис.4. Зависимость ионной проводимости образцов системы $CuSe-(1-x)CrSe-xVSe$ от содержания VSe при 430°C

процесса переноса катионов меди при увеличении размеров Ван-дер-Ваальсовых щелей. Ионная проводимость образцов составов с $0.1 < x \leq 0.15$ больше значений ионной проводимости образцов с $0 \leq x \leq 0.1$ при одинаковых размерах элементарной ячейки. Это объясняется тем, что среднее значение заряда катионов меди в образцах составов с $0.1 < x \leq 0.25$ больше, чем средний заряд катионов в образцах с $0 \leq x \leq 0.1$. Это следует из результатов исследований парамагнитной восприимчивости, в соответствии с которыми в образцах с $x > 0.1$ при увеличении содержания ванадия хром снижает валентность с 3+ до 2+. Соответственно это сопровождается повышением валентности катионов меди с 1+ до 2+.

Коэффициенты сопряженной химической диффузии катионов меди и электронов определяли из зависимостей разностей потенциалов между ионными зондами от времени при включении и выключения постоянного тока. Образцы исследуемых систем являются смешанными электронно-катионными проводниками с преобладанием электронной проводимости. При преобладающей электронной проводимости сопряженная диффузия катионов меди и электронов \tilde{D} формально эквивалентна химической диффузии атомов меди. На рис.6 приведена зависимость коэффициента сопряженной химической диффузии катионов меди и электронов от содержания ванадия в образцах $\tilde{D}(x)$ при температуре 430°C. Корреляция зависимости $\tilde{D}(x)$ с зависимостью $\sigma_i(x)$ подтверждает наше предположение о том, что термодинамические факторы для образцов исследуемой системы имеют близкие значения. Использование соотношения Нернста-Эйнштейна позволяет представить зависимость

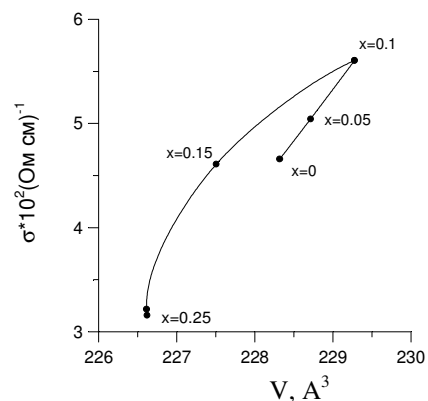


Рис.5. Зависимость ионной проводимости образцов системы $CuSe-(1-x)CrSe-xVSe$ от объема элементарной ячейки твердых растворов $CuCr_{1-x}V_xSe_2$.

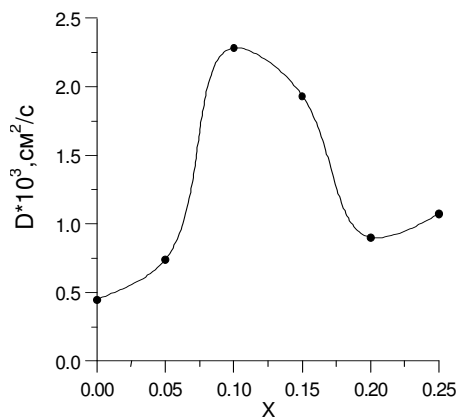


Рис.6. Зависимость коэффициента химической диффузии меди в образцах $CuSe-(1-x)CrSe-xVSe$ от содержания VSe

коэффициента сопряженной химической диффузии от ионной проводимости в виде прямой линии с тангенсом угла наклона $tg\varphi = \frac{kT}{q^2 n_i} \frac{d \ln a_i}{d \ln n_i}$. На рис.7 приведена зависимость коэффициента сопряженной химической диффузии от ионной проводимости. Видно, что зависимость $\tilde{D}(\sigma_i)$ может быть представлена в виде двух прямых. Прямая 1 соответствует образцам составов с $0 \leq x \leq 0.1$, прямая 2 соответствует образцам составов с $0.1 \leq x \leq 0.2$. То, что тангенс угла наклона прямой 1

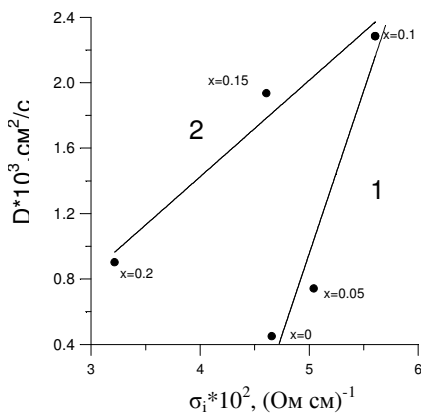


Рис.7. Зависимость коэффициента химической диффузии меди от ионной проводимости образцов системы $CuSe-(1-x)CrSe-xVSe$ при температуре 430°C

больше тангенса угла наклона прямой 2, подтверждает выводы, сделанные из исследований парамагнитной восприимчивости и ионной проводимости о том, что в образцах с $0 \leq x \leq 0.1$ медь проявляет смешанные валентности $1+$ и $2+$, а в образцах состава с $0.1 \leq x \leq 0.2$ в основном медь имеет валентность $2+$.

Глава IV. ИССЛЕДОВАНИЕ СИСТЕМЫ $CuSe-(1-x)CrSe-xTiSe$

Образцы системы $CuSe-(1-x)CrSe-xTiSe$ ($x=0, 0.02, 0.03, 0.04, 0.05, 0.075, 0.10, 0.15, 0.20, 0.25, 0.30, 0.35, 0.40, 0.45, 0.50$) синтезировались из исходных селенидов $CuSe, CrSe, TiSe$ методом высокотемпературных твердофазных реакций по такой же технологии, что и образцы системы $CuSe-(1-x)CrSe-xVSe$.

Результаты рентгеновского фазового анализа показали, что в исследуемой системе $CuSe-(1-x)CrSe-xTiSe$ находятся следующие фазы: твердые растворы замещения $CuCr_{1-x}Ti_xSe_2$ изоморфные $CuCrSe_2$, фаза $CuCr_2Se_4$ со структурой шпинели и селенид меди Cu_2Se . Линии шпинельной фазы $CuCr_2Se_4$ обнаружены на дифрактограммах образцов всех составов. Содержание данной фазы составляет около $10 \div 15\%$ и не зависит от температуры. Селенид меди присутствует в образцах $CuSe-(1-x)CrSe-xTiSe$ с $x \geq 0.10$. Содержание фазы Cu_2Se в образцах с $0.1 \leq x \leq 0.15$ составляет $7 \div 10\%$. При $x \geq 0.2$ содержание примесных фаз резко возрастает. Твердые растворы $CuCr_{1-x}Ti_xSe_2$ во всем исследуемом интервале температур от комнатной до 873 K являются изоморфными $CuCrSe_2$ и относятся к гексагональной сингонии. Параметры элементарной ячейки исследовали по линиям (108), (207). Параметры решетки a, c и объем элементарной ячейки V для твердых растворов $CuCr_{1-x}Ti_xSe_2$ в зависимости от содержания $TiSe$ в образцах приведены на рис.8. Из рис.8 видно, что параметр a и объем элементарной ячейки для составов с $0 \leq x \leq 0.03$ с изменением состава образцов в пределах погрешностей измерений не меняются. В интервале $0.03 \leq x \leq 0.15$ a и V монотонно падают с ростом x . Параметр c в интервале $0 \leq x \leq 0.03$ быстро уменьшается с ростом x , при $x=0.04$ претерпевает скачок. Далее в интервале $0.04 \leq x \leq 0.15$ монотонно уменьшается с ростом x . Данные результаты позволяют сделать предположение об образовании в системе $CuSe-(1-x)CrSe-xTiSe$ твердых растворов замещения хрома титаном $CuCr_{1-x}Ti_xSe_2$ до $x=0.15$. Значения ионных радиусов хрома и титана по Белову и Бокию равны: $R_{Cr^{2+}}=0.83\text{\AA}$, $R_{Cr^{3+}}=0.64\text{\AA}$, $R_{Ti^{2+}}=0.78\text{\AA}$, $R_{Ti^{3+}}=0.69\text{\AA}$ [5].

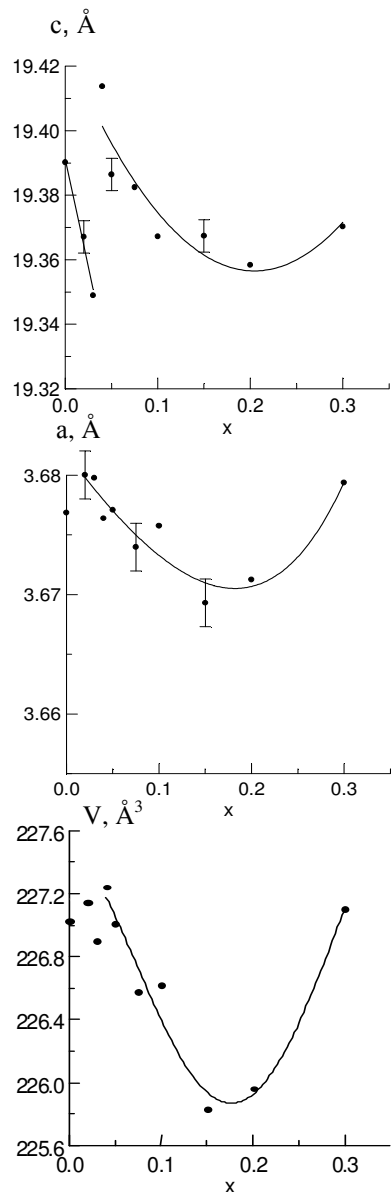


Рис.8. Зависимости параметров a , c и объема элементарной ячейки твердых растворов $CuCr_{1-x}Ti_xSe_2$ от содержания $TiSe$ в образцах при комнатной температуре.

На основе этих данных уменьшение размеров элементарной ячейки твердых растворов $CuCr_{1-x}Ti_xSe_2$ в интервалах $0 \leq x \leq 0.03$ и $0.04 \leq x \leq 0.15$ можно объяснить замещением ионов Cr^{2+} ионами Ti^{2+} . С целью изучения степеней окисления атомов, а также для выяснения природы аномалий, наблюдаемых на зависимостях размеров элементарной ячейки от состава, исследовали парамагнитную восприимчивость χ . Результаты исследований показали, что все образцы в интервале температур от $\sim 150^\circ C$ до $500^\circ C$ являются парамагнитными. Температурная зависимость обратной парамагнитной восприимчивости образцов $CuSe-(1-x)CrSe-xTiSe$ носит линейный характер и подчиняется закону Кюри-Вейсса. По углу наклона экспериментальных зависимостей обратной парамагнитной восприимчивости от температуры $1/\chi(T)$ рассчитали значения эффективных магнитных моментов в магнетонах Бора на формульную единицу $CuCr_{1-x}Ti_xSe_2$. На рис.9 приведены экспериментальные и расчетные эффективные магнитные моменты в зависимости от состава образцов. При расчетах учитывали только спиновую составляющую, так как для атомов, входящих в исследуемые соединения, справедливо допущение о полном "замораживании" орбитальной

составляющей. Из результатов сравнения экспериментальных эффективных магнитных моментов образцов с расчетными следует, что в твердых растворах $CuCr_{1-x}Ti_xSe_2$ составов с $0 \leq x \leq 0.04$ ионы хрома проявляют смешанную валентность 2+ и 3+. Рост значений эффективных магнитных моментов в интервале $0 \leq x \leq 0.05$ свидетельствует о снижении валентности хрома с 3+ до 2+ с увеличением содержания титана. В интервале составов с $0.05 \leq x \leq 0.15$ экспериментальные эффективные моменты хорошо согласуются с расчетными, полученными в предположении, что хром и титан проявляют валентность 2+. Данный вывод согласуется с результатами структурных исследований.

На экспериментальной зависимости $M_{эфф}(x)$ имеется заметный скачкообразный рост при $x \sim 0.04$, что связано со снижением валентности хрома с 3+ до 2+. Этот вывод также позволяет объяснить скачкообразное изменение параметра c и объема элементарной ячейки твердых растворов $CuCr_{1-x}Ti_xSe_2$ с изменением содержания Ti , так как ион Cr^{3+} по размерам меньше, чем ион Cr^{2+} .

Из зависимостей $1/\chi(T)$ определили парамагнитные температуры Кюри T_c (рис.10). Установили, что значение T_c практически не зависит от технологии синтеза образцов. Для всех составов T_c имеет отрицательные значения, что указывает на наличие в исследуемых образцах антиферромагнитного взаимодействия. Из рис.10 видно, что кривая $T_c(x)$ хорошо коррелирует с зависимостями параметра c и объема элементарной ячейки от составов образцов. Это подтверждает наше предположение об образовании твердых растворов замещения $CuCr_{1-x}Ti_xSe_2$ в интервале

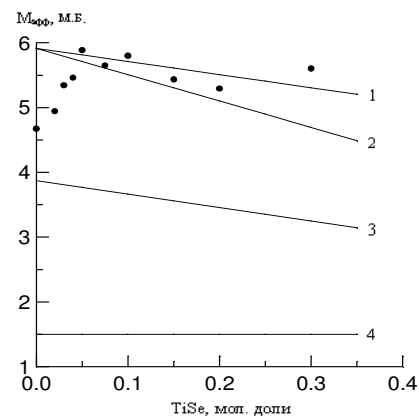


Рис.9. Зависимость эффективных магнитных моментов образцов системы $CuSe-(1-x)CrSe-xTiSe$ от содержания $TiSe$ (значки-экспериментальные данные; 1,2,3,4-расчет для замещения $Cr^{2+} - Ti^{2+}$; $Cr^{2+} - Ti^{3+}$; $Cr^{3+} - Ti^{3+}$; $Cr^{3+} - Ti^{2+}$)

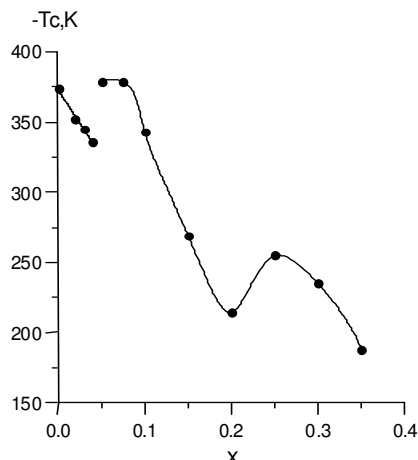


Рис.10. Зависимость парамагнитной температуры Кюри образцов системы $CuSe-(1-x)CrSe-xTiSe$ от содержания $TiSe$

составов $0 \leq x \leq 0.15$

Результаты исследований ионной проводимости образцов системы $CuSe-(1-x)CrSe-xTiSe$ в интервале температур 623-703 К показали, что образцы являются смешанными ионно-электронными проводниками. По установившимся значениям ионной разности потенциалов были определены значения Cu -катионной проводимости. Образцы составов с $0 \leq x \leq 0.075$ содержат одну примесную фазу $CuCr_2Se_4$, которая не обладает ионной проводимостью. Поэтому высокая ионная проводимость образцов данных составов обусловлена высокой подвижностью атомов меди в твердых растворах $CuCr_{1-x}Ti_xSe_2$. На рис.11 приведена зависимость ионной проводимости от содержания титана для образцов состава с $0 \leq x \leq 0.075$. При сравнении концентрационных зависимостей параметров элементарной ячейки $CuCr_{1-x}Ti_xSe_2$ и ионной проводимости видна хорошая корреляция кривых $c(x)$ и $\sigma_i(x)$. Для большей наглядности на рис.12 ионная проводимость образцов при температуре 430°C представлена как функция параметра c элементарной ячейки. Видно, что σ_i растет с ростом параметра c во всем интервале составов. Рост ионной проводимости исследуемых образцов с увеличением параметра c элементарной ячейки объясняется облегчением процесса переноса ионов меди из-за увеличения расстояния между тройными слоями $Se-Cr(Ti)-Se$. Отсутствие закономерной зависимости ионной проводимости от параметра a , по-видимому, связано с тем, что ионный перенос в основном осуществляется в плоскостях, перпендикулярных к оси c .

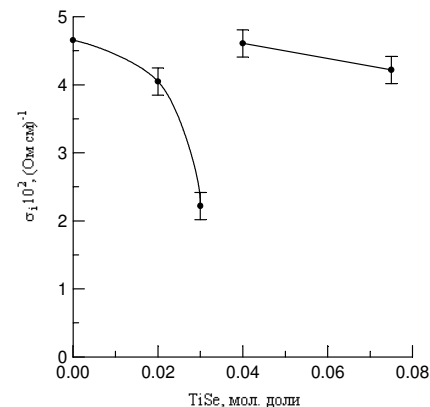


Рис.11. Зависимость ионной проводимости образцов $CuSe-(1-x)CrSe-xTiSe$ от содержания VSe при температуре 430°C

При исследовании диффузионных процессов в образцах системы $CuSe-(1-x)CrSe-xTiSe$ не обнаружили закономерных зависимостей коэффициентов сопряженной химической диффузии катионов меди и электронов от параметров элементарной ячейки, от ионных и электронных проводимостей. Это, по-видимому, связано с тем, что электронная и ионная подсистемы вносят сравнимые вклады в сопряженную химическую диффузию, а также сильной зависимостью электронной проводимости от дефектной структуры образцов.

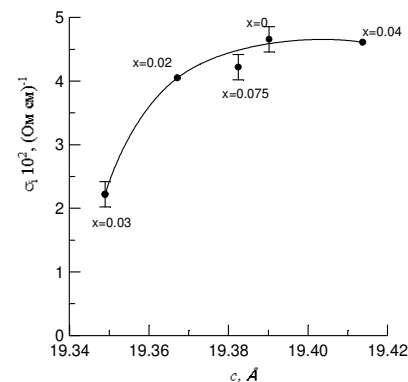


Рис.12. Зависимость ионной проводимости образцов $CuSe-(1-x)CrSe-xTiSe$ от параметра c элементарной ячейки при температуре 430°C

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ :

1. Синтезированы образцы системы $CuSe-(1-x)CrSe-xVSe$ ($x=0, 0.05, 0.10, 0.15, 0.20, 0.25, 0.30, 0.35, 0.40, 0.45, 0.50$). Установлено, что в данной системе образуются твердые растворы замещения хрома ванадием $CuCr_{1-x}V_xSe_2$, фаза $CuCr_2Se_4$ со структурой шпинели и фаза Cu_3VSe_4 . Шпинельная фаза присутствует в составах с $0 \leq x \leq 0.1$ и составляет ~5%, содержание фазы Cu_3VSe_4 в составах с $0.05 \leq x \leq 0.25$ составляет ~5%. Впервые синтезированы твердые растворы замещения хрома ванадием $CuCr_{1-x}V_xSe_2$ изоморфные $CuCrSe_2$. Предел изоморфного замещения хрома ванадием составляет $x=0.25$.

2. В твердых растворах $CuCr_{1-x}V_xSe_2$ в интервале составов $0 \leq x \leq 0.15$ хром проявляет валентности 2+ и 3+, медь - соответственно 2+ и 1+, а в интервале составов $0.2 \leq x \leq 0.25$ и хром, и медь проявляют валентность 2+. В образцах составов с $x > 0.1$ с увеличением содержания ванадия хром снижает валентность с 3+ до 2+, соответственно медь повышает валентность с 1+ до 2+. В твердых растворах $CuCr_{1-x}V_xSe_2$ наблюдается изовалентное замещение хрома ванадием: в интервале составов $0 < x \leq 0.1$ -ионов Cr^{3+} ионами V^{3+} , в интервале $0.1 < x \leq 0.25$ -ионов Cr^{2+} ионами V^{2+} .

3. Синтезированы образцы системы $CuSe-(1-x)CrSe-xTiSe$ ($x=0, 0.02, 0.03, 0.04, 0.05, 0.075, 0.10, 0.15, 0.20, 0.25, 0.30, 0.35, 0.40, 0.45, 0.50$) и исследованы фазовые соотношения в данной системе. В данной системе образуются твердые растворы замещения хрома титаном $CuCr_{1-x}Ti_xSe_2$, фаза $CuCr_2Se_4$ со структурой шпинели и Cu_2Se . В составах с $0 \leq x \leq 0.15$ содержание фазы $CuCr_2Se_4$ не превышает 10-15%. Селенид меди Cu_2Se присутствует в образцах с $x \geq 0.10$, его содержание в образцах с $0.1 \leq x \leq 0.15$ составляет 7÷10%. Впервые синтезированы твердые растворы замещения хрома титаном $CuCr_{1-x}Ti_xSe_2$ изоморфные $CuCrSe_2$. Показано, что предел изоморфного замещения хрома титаном составляет $x=0.15$.

4. В твердых растворах $CuCr_{1-x}Ti_xSe_2$ в интервале составов $0 \leq x \leq 0.04$ хром проявляет смешанные валентности 2+ и 3+, медь соответственно-2+ и 1+, а в интервале составов $0.05 \leq x \leq 0.15$ и хром, и медь проявляют валентность 2+. В образцах составов с $0 < x < 0.05$ с увеличением содержания титана хром снижает валентность с 3+ до 2+, соответственно медь повышает валентность с 1+ до 2+. В твердых растворах $CuCr_{1-x}Ti_xSe_2$ наблюдается изовалентное замещение ионов Cr^{2+} ионами Ti^{2+} во всем интервале составов.

5. Исследуемые образцы систем $CuSe-(1-x)CrSe-xVSe$ и $CuSe-(1-x)CrSe-xTiSe$ являются смешанными электронно- Cu^+ -катионными проводниками. Установлено, что с ростом объема элементарной ячейки

исследуемых твердых растворов происходит рост Cu^+ -катионной проводимости.

ПУБЛИКАЦИИ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ:

1. Альмухаметов Р.Ф., Якшибаев Р.А., Кутушева Р.М., Аминова А.А. Структурные особенности твердых растворов $CuCr_{1-x}V_xSe_2$ и ионный перенос // Вестник Башкирского Университета. - 2002, №1. -С.39-42.

2. Альмухаметов Р.Ф., Якшибаев Р.А., Абдуллин А.Р., Кутушева Р.М. Структурные особенности твердых растворов $CuCr_{1-x}M_xY_2$ ($M=V, Ti, Mn$; $Y=S, Se$) и подвижность катионов меди. // Фазовые превращения в твердых растворах и сплавах: Сборник трудов Международного симпозиума. -Ростов -на-Дону: Рост.гос.пед.ун-т, 2002. - часть 1, 6-7 с.

3. Кутушева Р.М., Альмухаметов Р.Ф. Магнитные и структурные свойства соединений $CuCr_{1-x}V_xSe_2$. // Региональной школа-конференция для студентов, аспирантов и молодых ученых по математике и физике: Сборник трудов. - Уфа: Баш.гос.ун-т, 2001.-том II, 80-83 с.

4. Альмухаметов Р.Ф., Кутушева Р.М. Магнитные и структурные свойства соединений $CuCr_{1-x}V_xSe_2$. // Молодые ученые Волго-Уральского региона на рубеже веков: Материалы юбилейной научной конференции молодых ученых. - Уфа: Баш.гос.ун-т, 2001. -том II, 3 с.

5. Альмухаметов Р.Ф., Якшибаев Р.А., Кутушева Р.М. Структурные особенности и магнитные свойства соединений $CuCr_{1-x}V_xSe_2$. // Физика в Башкортостане: Сборник статей. -Уфа: Гилем, 2001. -130-134 с.

6. Альмухаметов Р.Ф., Якшибаев Р.А., Кутушева Р.М., Аминова А.А. Исследование структурных особенностей и ионной проводимости твердых растворов $CuCr_{1-x}M_xSe_2$ ($M=V, Ti$). // Химия твердого тела и современные микро- и нанотехнологии: Тезисы докладов Международной научной конференции. -Ставрополь:СевКавГТУ, 2002. -35 с.

7. Альмухаметов Р.Ф., Якшибаев Р.А., Абдуллин А.Р., Кутушева Р.М., Аминова А.А. Структурные особенности и ионный перенос в медных дихалькогенидах переходных металлов. // Физика электронных материалов: Материалы Международной конференции. - Калуга: КГПУ, 2002. -29 с.

8. Альмухаметов Р.Ф., Якшибаев Р.А., Кутушева Р.М., Аминова А.А. Исследование структурных особенностей и ионной проводимости твердых растворов $CuCr_{1-x}M_xSe_2$ ($M=V, Ti$). // Новые неорганические материалы и химическая термодинамика: Тезисы докладов Второго семинара СО РАН-УрО РАН. -Екатеринбург: Институт химии твердого тела, 2002. -7 с.

9. Кутушева Р.М., Аминова А. Исследование электронной проводимости соединений $CuSe-(1-x)CrSe-xVSe$. // Региональная школа-

конференция для студентов, аспирантов и молодых ученых по математике и физике: Тезисы докладов. -Уфа: Изд-е Башкирского ун-та, 2002. -31-33 с

10. Кутушева Р.М., Аминева А. Структурные особенности растворов $\text{CuCr}_{1-x}\text{V}_x\text{Se}_2$ и ионный перенос. // Физика твердого тела: Материалы VIII Российской научной студенческой конф. -Томск: ИФПМ СО РАН, 2002. -13-14 с.

11. Альмухаметов Р.Ф., Якшибаев Р.А., Кутушева Р.М. Исследование магнитных и структурных свойств соединений $\text{CuCr}_{1-x}\text{V}_x\text{Se}_2$. // Структурные и динамические эффекты в упорядоченных средах: Межвузовский сборник научных трудов. -Уфа: РИО БашГУ, 2002. -159-165 с.

12. Кутушева Р.М. Связь ионной проводимости твердых растворов $\text{CuCr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{Se}_2$ со структурными особенностями. // Региональная школа-конференция для студентов, аспирантов и молодых ученых по математике и физике: Материалы конф. -Уфа: РИО БашГУ, 2002. - т.1, 33-37 с.

13. Кутушева Р.М., Аминева А. Исследование электронной проводимости соединений $\text{CuSe}-(1-x)\text{CrSe}-x\text{VSe}$. // Региональная школа-конференция для студентов, аспирантов и молодых ученых по математике и физике: Материалы конф. -Уфа: РИО БашГУ, 2002. - т.1, 38-40 с.

14. Альмухаметов Р.Ф., Якшибаев Р.А., Габитов Э.В., Абдуллин А.Р., Кутушева Р.М. Исследование разупорядочения катионов в AgI и CuBr методом электрохимической ячейки // Вестник Башкирского Университета. -2002, №1. -С.39-42.

15. Almukhametov R. F., Yakshibayev R. A., Gabitov E. V., Abdullin A. R., Kutusheva R. M. Structural properties and ionic conductivities of $\text{CuCr}_{1-x}\text{V}_x\text{S}_2$ solid solutions // Physica status solidi. -2003, Vol. 236, №1. -P. 29-33.

16. Альмухаметов Р.Ф., Якшибаев Р.А., Кутушева Р.М. Образование и свойства твердых растворов $\text{CuCr}_{1-x}\text{V}_x\text{Se}_2$ // Неорганические материалы. - 2002, т. 38, № 4. -С.431-434.

17. Альмухаметов Р.Ф., Якшибаев Р.А., Габитов Э.В., Абдуллин А.Р., Кутушева Р.М. Исследование э.д.с. электрохимических ячеек $\text{C}/\text{Ag}/\text{AgI}/\text{C}$ и $\text{C}/\text{Cu}/\text{CuBr}/\text{C}$ // Вестник Башкирского университета., -2001, № 4. -С.16-19.

18. Almukhametov R. F., Yakshibayev R. A., Abdullin A. R., Kutusheva R. M. X-ray stude of the polarization Cu-cations in CuBr // Physica status solidi-2003, Vol. 236, № 3. -P.578-582.

19. Альмухаметов Р.Ф., Якшибаев Р.А., Кутушева Р.М. Образование твердых растворов $\text{CuCr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{Se}_2$ и их свойства // Вестник Башкирского университета. -2002, № 2. -С.24-27.

20. Almukhametov R. F., Yakshibayev R. A., Kutusheva R. M. and Amineva A. Structural properties and ionic conductivity of new $\text{CuCr}_{1-x}\text{V}_x\text{Se}_2$

solid solutions // Solid State Ionics- 2003, Vol.158, №3-4. -P. 409-414.

21. Альмухаметов Р.Ф., Якшибаев Р.А., Габитов Э.В., Абдуллин А.Р., Кутушева Р.М. Исследование фазовых и структурных превращений в иодиде серебра и бромиде меди методом э.д.с. электрохимической ячейки. // Электрохимия.-2003, т.39, № 4. -С. 460-463.

22. Альмухаметов Р.Ф., Якшибаев Р.А., Кутушева Р.М. Образование и свойства твердых растворов $\text{CuCr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{Se}_2$ // Неорганические материалы. - 2003, т.39, № 10. -С. 1035-1038.

ЦИТИРУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА:

1. Nagard N.Le., Collin G., Gorochov O. Etude structurale et proprietes physiques de CuCrS_2 // Mat.Res.Bull.-1979, Vol.14, №11.-P.1411-1417.

2. Hahn H., De.Lorent Ch. Uber ternare Chacogenide der Chroms mit einwertigen Kupfer und Silber. // Z.Anorg.Allg.Chem. -1957, B.290, №1.2. - S.68-81.

3. Jokota J. On the theory of mixed conduction with special reverence to the conduction in silver sulphide group semiconductors // J.Phys.Soc. Japan. - 1961, Vol. 16, № 11.-P.2213-2223.

4. Weis K. Untersuchungen am kubischen kupter sulfid (digenit) // Ber.Bunsengen.Phys.Chem. -1969, B.73, №4. -S.338.

5. Гороновский И.Т., Назаренко Ю.П., Некряч Е.Ф. Краткий справочник по химии. Киев: Наукова Думка, 1987. -830 с.

6. Дорфман Я.Г. Диамагнетизм и химическая связь. -Москва: Физматгиз, 1961.-231с.