

04.04.07

A 40

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ КОМИТЕТ РСФСР ПО ДЕЛАМ НАУКИ
и ВЫСШЕЙ ШКОЛЫ
ЧЕЛЯБИНСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

На правах рукописи

УДК 538.93-405+539.2I9.3+54I.I33

АКМАНОВА Гузель Рифкатовна

СТРУКТУРНЫЕ ОСОБЕННОСТИ И ИОНЧИЙ ПЕРЕНОС В ДВУМЕРНЫХ СУПЕРИОННЫХ ПРОВОДНИКАХ $MGrS_2$ ($M = Cu, Ag$)

01.04.07 - физика твердого тела

А в т о р е ф е р а т
диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

A rectangular stamp with a decorative border containing the text "KALININGRAD" at the top and "1974" at the bottom right.

Челябинск - 1991

Работа выполнена в Уральском ордена Трудового Красного
Знамени государственном университете им. А.М.Горького на
кафедре физики твердого тела.

- Научные руководители - доктор физико-математических наук, профессор В.Н.Конев
- кандидат физико-математических наук, доцент Р.А.Якибаев

- Официальные оппоненты - доктор физико-математических наук, профессор Л.Я.Кобелев
- кандидат физико-математических наук, доцент В.М.Бересин

Ведущая организация - Уральский политехнический институт
им. С.М.Кирова

Защита состоится "26" июня 1991 г. в 15
часов на заседании специализированного совета К 064.19.03
по присуждению ученой степени кандидата физико-математичес-
ких наук в Челябинском государственном университете
454136, г.Челябинск, ул.Братьи Кашириных, 129, комн.406

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Челя-
бинского государственного университета.

Автореферат разослан "24" мая 1991 г.

Ученый секретарь
специализированного совета,
кандидат физико-математических
наук, доцент

Н.А.Мамаев

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. В настоящее время в физике суперионных проводников большой интерес представляет исследование сплавов халькогенидов переходных и одновалентных металлов. В этих соединениях халькоген – переходной металл – халькоген образуют тройные слои, между которыми легко могут внедряться атомы одновалентного металла. Особенности кристаллической структуры слоистых дихалькогенидов переходных металлов обуславливают формирование ряда уникальных свойств. Физические процессы, протекающие в таких системах являются сильно анизотропными и многие свойства, в частности, кинетические явления, носят двумерный характер. Возможность вариации состава и степени нестехиометричности в широком интервале и разнообразие физических и физико-химических свойств данных систем позволяет отнести их к перспективным материалам для использования в технике. Одной из наиболее важных практических областей использования данных систем является возможность их применения в химических источниках тока, энергоемких аккумуляторах, ионоселективных элекродах и других многообразных функциональных элементах твердотельной ионики.

Научный интерес к соединениям класса MG_xX_2 вызван тем, что внедренные в межслоевые промежутки ионы одновалентного металла обладают аномально высокой подвижностью и явление суперионной проводимости в них имеет квазидвумерный характер. Относительная простота кристаллической структуры позволяет теоретически моделировать ионный перенос в подобных двумерных структурах с последующим сравнением результатов расчета с экспериментальными данными. Это делает их удобными модельными системами при изучении механизмов высокой ионной проводимости.

Исследуемые системы MG_xX_2 обладают смешанной ионно-электронной проводимостью. Электронные свойства могут изменяться от полупроводникового до металлического характера в зависимости от состава и степени нестехиометричности. Все это позволяет изучать взаимодействие электронной и ионной подсистем приложении различных внешних полей.

Большинство результатов по исследованию структурных особенностей и ионно-электронного переноса в литературе для данного класса систем получены применительно к соединениям $AgCrX_2$ ($X = S, Se$). Вместе с тем отсутствуют экспериментальные данные по исследованию свойств соединения $CuCrS_2$ и систем, возникающих при гомовалентном замещении Cu на Ag . До настоящего времени нет работ, уточняющих механизм диффузии, выполненных с использованием метода радиоактивных изотопов.

Таким образом, исследование соединения $CuCrS_2$ и систем $CuCrS_2 - AgCrS_2$ является актуальной задачей как в плане развития научного представления, так и в связи с перспективами технического применения данных материалов. Диссертационная работа выполнена в рамках исследований, проводимых на кафедре физики твердого тела Уральского университета в соответствии с координационным планом НИР АН СССР по теме I.3.3.3 "Исследование связи физических свойств и структурных особенностей окислов и халькогенидов переходных металлов" на 1986-1990 гг. (регистр. № 01860036431).

Цель работы. Целью работы являлось исследование структурных особенностей, ионного и электронного переноса, диффузионных явлений в двумерных суперионных проводниках $CuCrS_2$, $AgCrS_2$ и системах $Cu_xAg_{1-x}CrS_2$ в зависимости от температуры. При этом решались следующие конкретные задачи:

1. Исследование кристаллической структуры соединений $Cu_xAg_{1-x}CrS_2$ ($0 \leq x \leq 1$) в зависимости от температуры.
2. Изучение характера термического разупорядочения подрешетки одновалентных ионов в $CuCrS_2$ и $AgCrS_2$.
3. Исследование ионной и электронной составляющих проводимости в системах $Cu_xAg_{1-x}CrS_2$, определение параметров ионного переноса.
4. Изучение термоэлектрических свойств соединения $CuCrS_2$.
5. Измерение коэффициентов диффузии серебра и коэффициентов химической диффузии в системах $Cu_xAg_{1-x}CrS_2$.

Научная новизна. Впервые получены системы на основе соединений $CuCrS_2$ и $AgCrS_2$. Установлено, что ниже 673 K системы существуют как смесь двух фаз, а выше 673 K – как

тврдый раствор. Определены параметры элементарной ячейки в однофазной области. Уточнена температурная зависимость параметров элементарной ячейки трехкомпонентных соединений $Cu_{1-x}S_2$ и $Ag_{1-y}S_2$. Показано, что различный характер температурной зависимости параметров "а" и "с" элементарной ячейки обусловлен взаимодействием обычного термического расширения с процессом разупорядочения подрешетки одновалентных ионов.

На основе анализа выражения для структурного фактора дифракционных линий соединений $Cu_{1-x}S_2$ и $Ag_{1-y}S_2$ впервые рассмотрен характер термического разупорядочения подрешетки ионов меди (серебра). Сделан вывод о том, что аномальное поведение интенсивности дифракционных линий (104) и (016) с ростом температуры обусловлено разупорядочением ионов меди (серебра) и их перераспределением в α - и β подрешетках. При температуре выше 673 К обе подрешетки заняты ионами меди (серебра) с равной вероятностью и данной температуре соответствует фазовый переход второго рода.

Впервые проведены исследования ионного и электронного переноса в системах $Cu_xAg_{1-x}S_2$. Для всех исследуемых систем как в двухфазной области, так и в области существования твердых растворов характерны высокие значения ионной проводимости. Показано, что в точке фазового перехода происходит скачкообразное изменение энергии активации O_i без заметного изменения самой величины ионной проводимости. Определены значения энергии активации ионной проводимости до и после точки фазового перехода.

Системы $Cu_xAg_{1-x}S_2$ по электронным свойствам являются проводниками n -типа. Из температурных зависимостей электронной проводимости определены для всех составов ширина запрещенной зоны и энергия активации примесной проводимости. Оценены величины отношений подвижностей электронов и дырок.

Проведены исследования температурной зависимости ионной термо-эдс соединения $Cu_{1-x}S_2$ и показано, что при температуре фазового перехода на зависимости α_i от температуры имеется аномалия. Определена теплота переноса ионов меди в высокотемпературной области для соединения $Cu_{1-x}S_2$.

Для соединений $Cu_xAg_{1-x}S$ впервые проведены исследования химической диффузии и диффузии серебра методом радиоактивных изотопов.

Практическая ценность. Наряду с высокой ионной проводимостью соединения $M_{1-x}X_x (M = Cu, Ag; X = S, Se)$ обладают достаточно высокой электронной проводимостью. Эта особенность позволяет использовать данные материалы в качестве электродных материалов в различных электрохимических ячейках и источниках тока. Полупроводниковый характер проводимости с возможностью изменения электрофизических свойств в широком диапазоне путем контролируемого отклонения от стехиометрии позволяет использовать данные материалы в электронной технике и поэтому полученные данные о диффузионных параметрах могут быть использованы для расчета времени отжига и гомогенизации при синтезе подобных полупроводниковых систем. Использование нетрадиционных методов исследования кинетических свойств смешанных ионно-электронных проводников применительно к системам $Cu_xAg_{1-x}S$, в которых в широком интервале изменяются числа переноса ионов, существенно расширяет область использования подобных методов и показывает возможность получения с их помощью практической информации об ионно-электронном переносе в твердых телах.

Апробация работы. Основные результаты диссертационной работы докладывались на Уральской конференции по высокотемпературной физической химии и электрохимии (Свердловск, 1989), VI конференции молодых ученых БНЦ УрО АН ССРР (Уфа, 1989), VII Международной конференции по ионике твердого тела (Япония, Хакодате, 1989), XУ конгрессе Международного общества кристаллографии (Франция, Бордо, 1990), а также на научных семинарах кафедры физики твердого тела Уральского университета.

Публикации. По материалам диссертации опубликовано 6 работ.

Структура и объем работы. Диссертационная работа состоит из введения, четырех глав, заключения, списка цитируемой литературы из 110 наименований. Она изложена на 125 страницах машинописного текста, включая 27 рисунков и 16 таблиц.

КРАТКОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обосновывается актуальность темы диссертации, определяются основные цели и задачи исследований.

Первая глава посвящена анализу литературных данных о структуре, кристаллохимических, электрофизических и диффузионных свойствах системы $M\text{Cr}X_2$ ($M = \text{Cu}, \text{Ag}; X = \text{S}, \text{Se}$). Эти соединения имеют гексагональную структуру, образующуюся при чередовании слоев атомов меди (серебра), хрома и халькогена. Низкотемпературная фаза соединений $M\text{Cr}X_2$ принадлежит к пространственной группе $R\bar{3}m$, высокотемпературная фаза – к пространственной группе $R\bar{3}m$. Атомы халькогена образуют слегка искаженную кубическую упаковку, в октаэдрических позициях которой находятся атомы хрома, а в тетраэдрических – атомы меди (серебра). Проанализированы особенности образования различных типов междоузлий в слоистых структурах. Показано, что в случае трехслойных структур с пространственной группой $R\bar{3}m$ существуют два типа тетраэдрических позиций, которые образуют две подрешетки α и β , степень заселенности которых может сильно отличаться. Тетраэдры, соответствующие двум типам позиций имеют общее ребро и, исходя из различной степени заполнения одновалентными ионами α и β -позиций в CuCrS_2 и AgCrS_2 следует ожидать разные значения энергии связи ионов в соответствующих позициях. Из анализа литературных данных показано, что повышение температуры приводит к разупорядочению ионов меди (серебра), то есть к их перераспределению. Критической температуре, когда обе подрешетки заняты с равной вероятностью, соответствует фазовый переход второго рода. По аномальному характеру изменения различных свойств установлены следующие температуры фазовых переходов: 675 К – для CuCrS_2 , 670 К – для AgCrS_2 , 475 К – для $\text{AgCrSe}_2/1,2$. Исходя из анализа структурных особенностей данных систем и возможных путей диффузии в таких структурах, сделан вывод о том, что энергия активации процесса ионного переноса должна характеризоваться достаточно высокими значениями, так как она должна включать в себя энергию, необходимую для переброса ионов из α в

β -позицию.

Во второй главе представлены результаты исследования структурных особенностей соединений $Cu_xAg_{1-x}CrS_2$ ($0 \leq x \leq 1$). Описывается методика приготовления образцов и рентгенографических исследований. Для уточнения координат ионов меди в соединении CrS_2 в элементарной ячейке при комнатной температуре проведен расчет относительных интенсивностей дифракционных линий. Показано, что удовлетворительное соответствие теоретических и экспериментальных интенсивностей получено при занятии ионами меди β -позиций.

Приведены результаты исследований температурной зависимости параметров элементарной ячейки для соединений CrS_2 и $AgCrS_2$. На рис. I представлена температурная зависи-

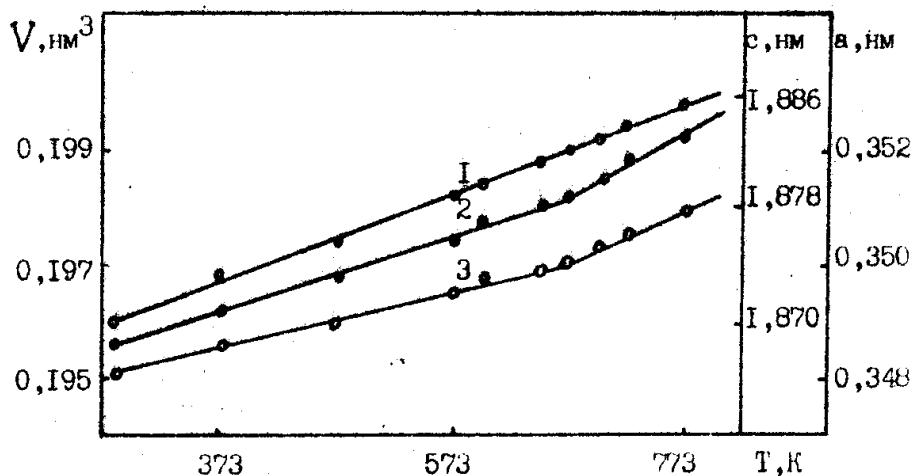


Рис. I. Температурная зависимость параметров "с"(1), "а"(2) и объема "V"(3) элементарной ячейки соединения CrS_2 .

симость параметров "а", "с" и объема "V" элементарной ячейки для соединения CrS_2 . Из рисунка видно, что с повышением температуры параметр "с" изменяется монотонно, в то время как на зависимости $a(T)$ имеется излом при температуре 673 К. Различный характер температурной зависимости параметров решетки "а" и "с" объясняется тем, что в данных системах изменение параметров обусловлено взаимодействием

двух процессов: обычного термического расширения и разупорядочения подрешетки ионов меди. Процесс разупорядочения, уменьшая параметр "а" в области температур от комнатной до 673 К, приводит к слабой его зависимости от температуры. Выше 673 К после полного разупорядочения наблюдается только термическое расширение. Процесс разупорядочения на параметр "с" не влияет. Характер изменения параметра "а" и объема "V" позволяет сделать вывод о том, что при температуре 673 К происходит фазовый переход II рода. Аналогичные зависимости параметров элементарной ячейки от температуры обнаружены и для $AgCuS_2$. Определены значения коэффициентов термического расширения до и после фазового перехода для $CuCuS_2$ и $AgCuS_2$.

Характер термического разупорядочения детально изучен на основе анализа аномального поведения интенсивностей дифракционных линий (104) и (015) соединений $CuCuS_2$ и $AgCuS_2$ при повышении температуры. Было замечено, что интенсивность дифракционной линии (015) с ростом температуры резко уменьшается и сливается с фоном выше 673 К, а интенсивность линии (104) почти не изменяется. Предположение, что поведение линий связано с изменениями в структуре и расположении атомов в элементарной ячейке подтверждено анализом структурного фактора, в выражении которого учитывалось заполнение ионами меди (серебра) обеих подрешеток.

Для анализа характера изменения интенсивности линий с температурой структурная амплитуда в выражении для интенсивности была представлена в виде

$$S = S_0 + \sum_{j=1}^{\infty} [B f_{Cu} \exp(2\pi i(hx_{j\beta} + ky_{j\beta} + lz_{j\beta})) + (1-B) f_{Cu} \exp(2\pi i(hx_{j\alpha} + ky_{j\alpha} + lz_{j\alpha}))] \quad (1)$$

где S_0 - амплитуда рассеяния от ионов остова, B - вероятность заполнения β -позиций ионами меди (серебра), $x_{j\beta}$, $y_{j\beta}$, $z_{j\beta}$, $x_{j\alpha}$, $y_{j\alpha}$, $z_{j\alpha}$ - координаты j -атома меди (серебра) в β и α позициях соответственно.

В табл. I представлены отношения экспериментальных интенсивностей линий (104) и (015) при различных температу-

рах для $Cu_{64}S_2$ и $Ag_{64}S_2$, рядом приведены теоретически рассчитанные интенсивности этих линий в зависимости от заполнения β -подрешетки ионами меди (серебра). Видно, что при комнатной температуре в $Cu_{64}S_2$ β -подрешетка заполнена с вероятностью 0,96, в $Ag_{64}S_2$ - с вероятностью 0,02. Состояние полного разупорядочения соответствует

Табл. I. Зависимость относительных интенсивностей дифракционных линий от температуры и степени заполнения β -позиций

T, K	$\left(\frac{I_{104}}{I_{104}}$	эксп.	$\left(\frac{I_{104}}{I_{104}}$	расч.	P_β
$Cu_{64}S_2$					
-	-		0,87		I
293	0,67		0,70		0,96
473	0,60		0,59		0,90
523	0,48		0,47		0,85
598	0,41		0,30		0,75
623	0,40		0,23		0,70
648	0,30		0,18		0,65
673	0,17		0,15		0,60
698	0,12		0,11		0,50
$Ag_{64}S_2$					
-	-		1,76		0
293	1,66		1,67		0,02
373	1,50		1,52		0,05
473	1,40		1,40		0,07
523	1,25		1,25		0,10
573	0,93		0,82		0,20
623	0,60		0,61		0,25
648	0,20		0,20		0,40
673	0,12		0,10		0,50
698	0,03		-		-

698 К для $Cu_xAg_{1-x}S_2$, 673 К для $Ag_xCu_2S_3$. Учитывая тот факт, что степень заселенности α и β -позиций изменяется с температурой и, предполагая активационный характер возбуждения ионов из позиций с большей энергией связи в позиции с меньшей энергией связи, была оценена величина энергетической щели между позициями α и β для этих соединений и она равна 0,20 эВ.

Были проведены высокотемпературные рентгенофазовые исследования. Для всех составов $Cu_xAg_{1-x}Cu_xS_2$ ($0 < x < 1$) показано, что системы до 673 К существуют как смесь двух фаз Cu_xS_2 и $Ag_xCu_2S_3$, а выше 673 К – как твердый раствор на основе матричной структуры. В однофазной области определены параметры элементарной ячейки для всех исследуемых составов, монотонный характер зависимости параметров элементарной ячейки от состава подтверждает образование твердых растворов.

Третья глава посвящена исследованию ионной и электронной проводимости в $Cu_xAg_{1-x}Cu_xS_2$, ионной термо-эдс в соединении Cu_xS_2 в зависимости от температуры.

Описывается методика измерения ионной и электронной проводимостей, термо-эдс, приведены измерительные ячейки и общая схема измерения.

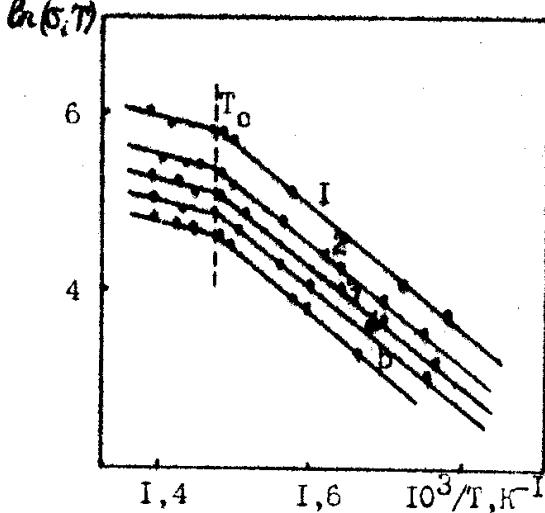


Рис.2. Температурные зависимости ионной проводимости для систем $Cu_xAg_{1-x}Cu_xS_2$ ($x=0$ (I); $x=0,25$ (2); $x=0,5$ (3); $x=0,75$ (4); $x=1$ (5))

Измерения ионной проводимости проведены в области температур 523 К-713 К методом подавления электронной составляющей проводимости /3/. На рис.2 представлены концентрационные и температурные зависимости ионной проводимости в системах $Cu_xAg_{1-x}Cu_xS_2$. В координатах $\ln(S/T) = f(1/T)$ эксперимен-

тальные результаты по ионной проводимости обнаруживают линейный характер зависимости. В точке фазового перехода, соответствующей температуре полного разупорядочения подрешетки одновалентных ионов, для всех соединений скачкообразно изменяется величина энергии активации ионной проводимости при непрерывном характере изменения самой величины ионной проводимости. По углу наилона температурной зависимости σ_i определены значения энергии активации ионной проводимости: для Cu_xS_2 - $(0,95 \pm 0,10)$ эВ и $(0,31 \pm 0,03)$ эВ, для Ag_xS_2 - $(0,90 \pm 0,10)$ эВ и $(0,22 \pm 0,03)$ эВ до и после точки фазового перехода соответственно. Для всех исследуемых систем значения ионной проводимости в двухфазной области и в области образования твердых растворов хорошо стыкуются в точке фазового перехода. Это обусловлено близостью параметров ионного переноса составляющих фазовую смесь компонентов.

В этом же интервале температур измерены электронные проводимости для всех составов. Обнаружена полупроводниковая зависимость $\sigma_e(T)$ с характерными областями примесной и собственной проводимости. Определены ширина запрещенной зоны, энергия активации примесной проводимости и отношение подвижностей электронов и дырок для всех исследуемых составов $Cu_xAg_{1-x}S_2$.

Исследование соединения Cu_xS_2 в неизотермических условиях показало, что на температурной зависимости коэффициента ионной термо-эдс при температуре, близкой к температуре фазового перехода, наблюдается аномалия. Используя феноменологическую и статистическую теорию ионного переноса в неизотермических условиях и экспериментальные данные, рассчитана величина теплоты переноса ионов меди в высокотемпературной области. Эта величина составила $0,26$ эВ. Она удовлетворительно согласуется с величиной энергии активации ионной проводимости в этой области температур и, поэтому, можно утверждать, что энергия активации ионной проводимости в высокотемпературной разупорядоченной фазе включает в себя только энергию активации миграции.

В четвертой главе рассмотрены результаты исследования диффузионных явлений в соединениях $Cu_xAg_{1-x}CrS_2$ ($0 \leq x \leq 1$).

Дана краткая характеристика определяемых диффузионных параметров и описаны методы определения коэффициентов самодиффузии и химической диффузии.

Для всех составов $Cu_xAg_{1-x}CrS_2$ методом радиоактивных изотопов при температуре 693 К определены коэффициенты диффузии серебра в области существования неограниченной твердой растворимости, которые представлены в табл.2. В этой же таблице приведены значения ионной проводимости σ_i , коэффициента хаотической диффузии D_i^* , определенные по соотношению Нернста-Эйнштейна

$$D_i = \frac{kT}{N_i q_i^2} \sigma_i \quad (2)$$

где N_i - общая концентрация катионов, q_i - заряд катионов, k - постоянная Больцмана.

Табл.2. Параметры ионного переноса
 $Cu_xAg_{1-x}CrS_2$ при 693 К

Состав	$\sigma_i \text{Om}^{-1}\text{cm}^{-1}$	$D_i 10^6, \text{cm}^2/\text{с}$	$D_i^* 10^6, \text{cm}^2/\text{с}$	f
$AgCrS_2$	0,43	13,5	8,4	0,62
$Cu_{0,05}Ag_{0,95}CrS_2$	0,26	7,7	5,7	-
$Cu_{0,5}Ag_{0,5}CrS_2$	0,17	4,8	5,5	-
$Cu_{0,1}Ag_{0,9}CrS_2$	0,12	3,2	3,7	-
$CuCrS_2$	0,10	2,4	2,7	1,1

Коэффициент диффузии D_i характеризует диффузионный процесс в отсутствии корреляционных эффектов, он связан с коэффициентом диффузии радиоактивных изотопов соотношением Хэвена

$$D_i = f \cdot D_{Ag}^* \quad (3)$$

где f - фактор корреляции.

Как видно из таблицы, величина фактора корреляции для

AgCrS_2 равна 0,62 и это значение близко к теоретически рассчитанному для плоской гексагональной решетки. С увеличением содержания меди величины D_A и D_{A^+} уменьшаются, фактор корреляции растет и для составов $x > 0,5$ становится больше 1. Это объясняется тем, что с повышением содержания меди корреляционные эффекты для диффузии атомов серебра уменьшаются, так как реализуется случай гетеродиффузии.

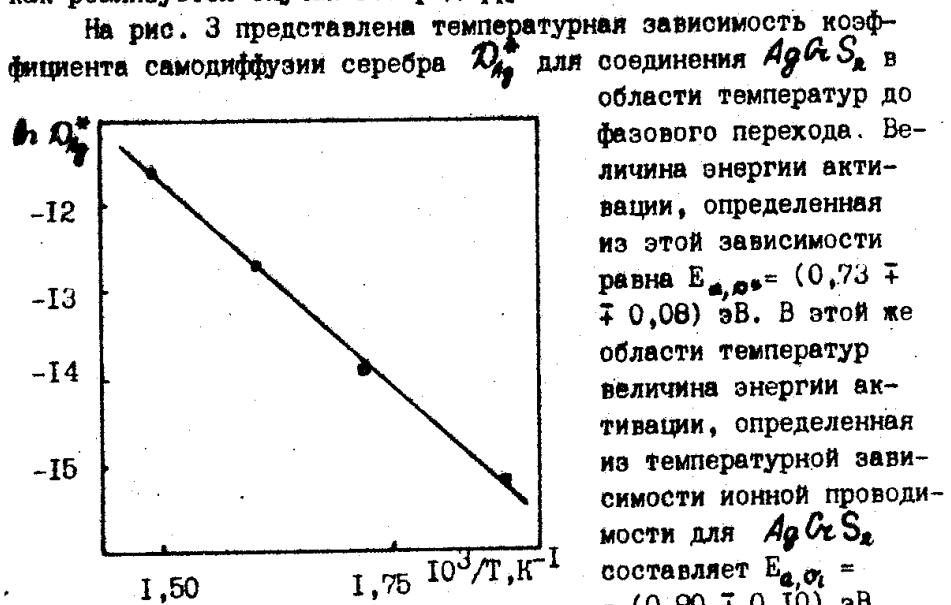


Рис.3. Температурная зависимость коэффициента самодиффузии серебра в соединении AgCrS_2 .

Эта разница в значениях энергии активации связана с тем, что в последнем случае температурное изменение проводимости обусловлено температурной зависимостью подвижности и концентрации подвижных носителей. Если считать, что для макроскопического переноса ионов необходимо последовательное занятие ими α и β -позиций жесткой подрешетки, то энергия активации будет включать величину, равную разности энергии связи ионов в соответствующих позициях. Эта разность энергии для AgCrS_2 составляет величину $E_d = 0,20$ эВ. Таким образом, можно сделать вывод о том, что величина энергии активации диффузии в AgCrS_2 в области низких температур до точки фазового перехода определяется энергией активации миграции, $E_{a,0^*} = E_m$, а энергия активации ионной проводимости

ности - суммой энергии активации миграции и генерации носителей $E_{e,S} = E_m + E_d$.

Исследованы процессы химической диффузии в соединениях Cu_Ag_x, CuS_x . В соединениях, где $t_e \neq 0$ коэффициент химической диффузии определяется следующим выражением

$$\tilde{D} = t_e D_i \frac{da_m}{dn N_i} \quad (4)$$

где t_e - число переноса электронов, $(da_m/dn N_i)/(da_m/dt)$ - термодинамический фактор.

Коэффициенты химической диффузии для всех исследуемых систем определены из кривых установления и спада концентрационной поляризации. Значения \tilde{D} при 678 К представлены в табл.3. В этой же таблице представлены значения чисел

Табл.3. Значения коэффициентов химической диффузии, чисел переноса электронов и термодинамических факторов при 678 К

Состав	$D \cdot 10^3, \text{ см}^2/\text{s}$	$t_e \frac{da_m}{dn N_i}$	t_e , по формуле (6)	$\frac{da_m}{dn N_i}$
$AgCuS_x$	1,5	0,08	0,12	$14 \cdot 10^2$
$Cu_{0,15}Ag_{0,85}S_x$	1,7	0,27	0,31	$6,5 \cdot 10^2$
$Cu_{0,9}Ag_{0,1}CuS_x$	2,1	0,55	0,58	$6,8 \cdot 10^2$
$Cu_{0,7}Ag_{0,3}CuS_x$	1,8	0,79	0,81	$8,4 \cdot 10^2$
$CuCuS_x$	0,5	0,90	0,92	$2,2 \cdot 10^2$

переноса электронов, определенные как из прямых измерений ионной и электронной составляющих, так и по значениям разностей потенциалов на электронных или ионных зондах в момент включения или выключения тока. Как показано в /3/ временная зависимость между двумя ионными зондами при пропускании ионного тока имеет вид

$$V_i^t = \frac{\gamma_1}{\gamma_2} [1 - t_e \Psi(t)] \quad (5)$$

где $\Psi(t) = \frac{1}{L^2} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{(2n+1)^2} \exp\left[-\frac{(2n+1)^2 \pi^2 \delta t}{L^2}\right]$

L - длина образца, δ - плотность тока.

Используя значения V_i^t в момент $t = 0$ и $t = \infty$ можно

легко показать, что

$$t_0 = 1 - t_i = 1 - \frac{V_i^1(0)}{V_i^1(\infty)} \quad (6)$$

В таблице также приведены значения термодинамических факторов, вычисленные с использованием экспериментально определенных величин по соотношению (4). Отсутствие достаточно надежных данных по исследованию термодинамических параметров методами эдс электрохимических ячеек не позволило теоретически рассчитать величину $\bar{\delta}$ теор. для их сравнения с экспериментальными величинами коэффициента химической диффузии. Высокие значения $\bar{\delta}$ обусловлены термодинамической неидеальностью диффузионной среды.

В И В О Д Й

1. На основе результатов исследования структурных особенностей, ионного переноса и диффузионных явлений в соединениях $CuCrS_2$, $AgCrS_2$ установлено, что в данных соединениях с повышением температуры происходит разупорядочение подрешетки ионов одновалентного металла, приводящее к фазовому переходу второго рода при 673 К. Вывод сделан на основе анализа температурных зависимостей ионной проводимости, ионной термо-эдс, на которых при 673 К наблюдается аномалия и из исследований температурных зависимостей параметров элементарной ячейки в соединениях $CuCrS_2$ и $AgCrS_2$.

2. Проанализирована динамика термического разупорядочения ионов меди (серебра) в соединениях $CuCrS_2$ и $AgCrS_2$. Определены вероятности заселения α и β -позиций как функция от температуры. Исходя из температурной зависимости концентрации ионов на соответствующих позициях определены значения разностей в энергиях связи для ионов в двух типах позиций. Показано, что при температуре фазового перехода происходит полное разупорядочение подрешетки ионов одновалентных металлов.

3. Различные величины энергии активации ионной проводимости до и после точки фазового перехода интерпрети-

рованы с помощью анализа результатов исследования коэффициентов самодиффузии серебра в $AgCrS_2$ и структурных исследований. Показано, что энергия активации ионной проводимости в области температур ниже точки фазового перехода определяется суммой энергии активации миграции и генерации носителей.

4. Показано, что теплота переноса катионов меди в области температур выше 673 К для Cr_2S_3 , определенная с использованием феноменологической и статистической теории ионного переноса в неизотермических условиях удовлетворительно согласуется с энергией активации ионной проводимости. Сделан вывод о том, что в этой области температур энергия активации ионной проводимости включает в себя только энергию активации миграции. Сравнительно высокие значения энергии активации ионной проводимости обусловлены необходимостью возбуждения поди-кных ионов из α в β -позиции, так как в данных структурах каналы проводимости проходят через два типа тетраэдрических и октаэдрических позиций.

5. Установлено, что системы $Cr_xAg_{1-x}CrS_2$ ($0 < x < 1$) до 673 К существуют как смесь двух фаз Cr_2S_3 и $AgCrS_2$, выше 673 К - как твердый раствор на основе матричной структуры. Отсутствие взаимной растворимости в области низких температур объясняется различием в тонкой структуре исходных соединений, в частности, различным характером заполнения α и β подрешеток.

6. Методами радиоактивных изотопов проведены исследования самодиффузии серебра в $AgCrS_2$ в области температур 473 К - 673 К. Определены величины энергии активации процесса диффузии и значение фактора корреляции. Показано, что экспериментально определенная величина фактора корреляции хорошо согласуется с теоретически рассчитанным значением фактора корреляции для плоской гексагональной решетки.

7. Проанализированы процессы установления равновесия при наличии концентрационной поляризации в системах со смешанным ионно-электронным типом проводимости и показано, что скорость этого процесса определяется коэффициентом

химической диффузии. Определены температурные и концентрационные зависимости коэффициентов химической диффузии для исследуемых систем и с использованием экспериментальных данных вычислены величины термодинамических факторов.

Основные результаты диссертации опубликованы в следующих работах:

1. Акманова Г.Р. Структурные особенности суперионного проводника $CuCrS_2$ в области высоких температур // УІ конф. молодых ученых БНЦ УрО АН СССР: Тез. докл. (Уфа, 24 мая 1989 г.) - Уфа, 1989. - С.96-97.

2. Якибаев Р.А., Конев В.Н., Акманова Г.Р. Исследование структурных особенностей и ионного переноса в суперионном проводнике $CuCrS_2$ // Урал. конф. по высокотемпературной физ. химии и электрохимии: Тез. докл. (Свердловск, 31 окт.-2 нояб. 1989 г.) - Свердловск, 1989, т.П, - С.159-160.

3. Yakhshibaev R.A., Akmanova G.R., Almukhametov R.F. Ionic Conductivity and Chemical Diffusion in $CuCrS_2$ and $AgCrS_2$ Mixed Conductors and Their Alloys// Proc. 7-th. Int. Conf. of Solid State Ionics. Japan, 1989, - p.36.

4. Якибаев Р.А., Акманова Г.Р., Альмухаметов Р.Ф. Ионная проводимость и диффузия в смешанных проводниках $CuCrS_2$, $AgCrS_2$ и их сплавах / Башк. гос. ун-т - Уфа, 1990 - 22 с. - Деп. в ВИНИТИ II.10.90, № 5334-B90.

5. Yakhshibaev R.A., Akmanova G.R., Almukhametov R.F. On Using Powder X-Ray Diffractometry for temperature Disordering of one of the Sublattices, Superionic Conductors// Ext. Abs. XV Congress International Union Crystallography. France, Bordeaux, 1990, - p. 123.

6. Якибаев Р.А., Альмухаметов Р.Ф., Акманова Г.Р. Исследование ионной проводимости, химической диффузии и самодиффузии в двумерных суперионных проводниках $CuCrS_2$ - $AgCrS_2$ // Научн. конф. "Физические проблемы научно-техн. прогресса": Тез. докл.(Уфа, 6-7 дек. 1990 г.) - Уфа, 1990. - С.40-41.

ЦИТИРУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Engelman F.M.R., Wiegert G.A., Jellinek F., van Laar B.
Cristal structures and magnetic structures of some
metal (I) chromium (III) sulphides and selenides //
J. Solid State Chem. - 1973. - V.6, №4. - p. 534-582.
2. Антропов В.М., Плещев В.Г., Конев В.Н., Кискин С.М.
Рентгенографические исследования фазовых переходов в
 AgCrS_2 , AgCrSe_2 , CuCrS_2 // ФТТ. - 1983. - Т.26, вып.9. -
С.2767-2769.
3. Yokota Y. On the Theory of Mixed Conduc-
tion in Silver Sulfide Group Semiconductors //
J. Phys. Soc. Japan. - 1961. - V.16, №11. - p. 2213-2226.

Андреев