

Челябинский государственный технический университет

На правах рукописи

Березин Владимир Михайлович

ОСОБЕННОСТИ И ВЗАИМОСВЯЗЬ ЭЛЕКТРОННО-ИОННОГО
ПЕРЕНОСА В ОБЪЕМЕ СУПЕРИОННЫХ ФАЗ И НА ИХ ГРАНИЦЕ С ГАЗОМ

Специальность 02.00.04 - физическая химия

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

Челябинский государственный технический университет
Институт физики
1992

Челябинск - 1992

Работа выполнена на кафедре физики №1 и в лаборатории физики расплавов вузовско-академического отдела металлургии Челябинского государственного технического университета

Официальные оппоненты: Доктор физ.-мат. наук, профессор
КУЗЬМЕНКО Н.Е.,
Доктор физ.-мат. наук, профессор
БАЙТИНГЕР Е.М.,
Доктор химических наук, профессор
ЛЫКАСОВ А.А.

Ведущая организация: Институт высокотемпературной электрохимии Уральского отделения Российской академии наук (г.Екатеринбург)

Защита состоится "20" сентяб 1993 г. в 14.00 часов на заседании специализированного совета Д 053.13.03 при Челябинском государственном техническом университете

(454080, г.Челябинск, пр. им. В.И.Ленина, 76)

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Челябинского государственного технического университета.

Автореферат разослан "17" сеп 1992 г.

Ученый секретарь
специализированного совета
к.ф.-м.н., доцент



БЕСКАЧКО В.П.

Актуальность темы. Смешанный электронно-ионный перенос проявляется в различной степени во многих практически важных физико-химических процессах с участием твердофазных систем. Ряд технических и эксплуатационных характеристик материалов - электропроводность, стабильность параметров, ресурс работы и т.п., во многом определяется переносом заряда и массы, как в объеме материала, так и на границе с газовой фазой.

В связи с интенсивными исследованиями твердых электролитов и их практическом использовании в электрохимических приборах (источники тока, конденсаторы, датчики, преобразователи) электронно-ионные проводники нашли применение как эффективные электродные материалы. При этом особый интерес представляют, так называемые, суперионные соединения (фазы), обладающие аномально высокой для твердых тел (~ 1 См/см) ионной проводимостью.

На основе смешанных проводников в последнее время разрабатываются различные функциональные устройства, работающие на принципах электроники и ионики твердого тела.

Можно выделить ряд, нерешенных в настоящее время, научных проблем, связанных с суперионной и смешанной проводимостью:

- физико-химическая природа суперионного состояния твердого тела;
- создание теории электронно-ионных кинетических эффектов в различных полях;
- разработка методов описания электронного энергетического спектра в соединениях с частично разупорядоченной и высокоподвижной подрешеткой;
- проблема контроля нестехиометрии и влияния состава на свойства с учетом специфики объектов и повышенных температур;
- особенности массообмена на границе с газовой фазой и влияние на объемные термодинамические и транспортные свойства.

В настоящее время установлено, что практически все полупроводниковые соединения имеют более или менее протяженные области гомогенности, обуславливающие зависимости состав-свойство. Суперионные галкогениды ($\text{Cu}_{2-\delta}\text{X}$, $\text{Ag}_{2+\delta}\text{X}$ и твердые растворы на их основе), обладающие смешанной катионно-электронно-дырочной проводимостью, в этом плане представляются уникальными модельными системами, позволяющими измерять различные физические свойства при одновременном контроле и требуемом изменении состава электрохимичес-

кими методами. Наличие широких областей гомогенности в этих фазах, позволяет получить качественно новую информацию с одной стороны об объемных полупроводниковых свойствах, с другой стороны о процессах на границе твердое тело-газ.

В отличие от соединений с жесткой кристаллической решеткой и узкой областью гомогенности, для которых объем кристалла отделен от газовой фазы слоем адсорбции и/или поверхностной фазы, суперионные соединения, взаимодействуют с газовой фазой практически всем объемом. При этом длительное время может сохраняться однофазность образца. Поэтому изучение взаимосвязи объемных и поверхностных кинетических процессов, имеющее важное методологическое и технологическое значения, на этих объектах представляется наиболее актуальным. Кроме того, на основе этих данных возможно улучшение рабочих характеристик некоторых, используемых в технике (термо- и фотоэлектрические преобразователи энергии) халькогенидов меди и серебра.

В настоящее время специфика поверхностных процессов, обусловленная суперионной смешанной проводимостью и широкой областью гомогенности фазы практически не изучена. Ряд известных эмпирических данных не получили достаточно глубокого физико-химического объяснения.

Цель и задачи исследования. Экспериментальное и теоретическое исследование особенностей электронно-ионных кинетических эффектов, обусловленных отклонением от стехиометрии в суперионных фазах системы $Cu_{2-\nu}X-Ag_{2+\delta}X$ и установление взаимосвязи между объемными и поверхностными свойствами.

При этом решались следующие конкретные задачи:

1. Разработка конструкции и создание высокотемпературной вакуумной установки, позволяющей измерять одновременно на одном образце различные термо-гальваноманнитные эффекты в зависимости от степени нестехиометрии и температуры, а также измерять скорость испарения летучего компонента в контролируемой атмосфере.

2. Экспериментальное и теоретическое исследование влияния варьирования состава в пределах области гомогенности на электронную и ионную проводимости, диффузию, эффект Холла и другие кинетические эффекты в суперионных фазах халькогенидов системы $Cu_{2-\nu}X-Ag_{2+\delta}X$, где $X = S, Se, Te$.

3. Исследование изменения термодинамических, электрических и упругих свойств при суперионном фазовом переходе в халькогенидах меди и серебра с различной степенью нестехиометрии.

4. Построение феноменологических теорий смешанной проводимости, эффекта Холла и амбиполярной химической диффузии в катионно-электронно-дырочных проводниках.

5. Исследование особенностей зонной структуры нестехиометрических суперионных полупроводниковых халькогенидов на основе данных методов ЭДС электрохимических ячеек и электронных кинетических свойств.

6. Экспериментальное исследование скорости испарения халькогена из суперионных халькогенидов в условиях изменения состава в области гомогенности и влияния внешних факторов (температура, постоянное магнитное поле).

7. Экспериментальное исследование молекулярного состава поверхности суперионных халькогенидов, построение молекулярно-кинетической модели взаимодействия объема с паро-газовой фазой.

Научная новизна. При исследовании термодинамики суперионного перехода и кинетических свойств суперионных фаз халькогенидов меди, серебра и их твердых растворов получен ряд новых зависимостей и эффектов, связанных с отклонением от стехиометрии:

- смена знака энтальпии и энтропии суперионного фазового перехода при изменении степени нестехиометрии образца;

- показано, что применение статистического метода расчета конфигурационной энтропии суперионного перехода на основе известных структурных моделей дает сильно завышенный, по сравнению с экспериментом, результат. Сделан вывод о корреляции при заполнении кристаллографических позиций атомами (ионами) подвижной подрешетки и блокировании при этом незанятых позиций;

- по данным температурных зависимостей упругих модулей сделан вывод о сохранении сил межатомного взаимодействия при суперионном переходе. Скачок ионной проводимости обусловлен повышением симметрии кристаллической решетки;

- установлена коррелятивная зависимость величины ионной проводимости от величины параметра кристаллической решетки. Показано, что в предположении постоянства произведения $\langle \tau \rangle E_0$, где $\langle \tau \rangle$ - среднее время пробега иона, E_0 - внутреннее электрическое поле, эта зависимость соответствует модели квазисвободных ионов;

- в рамках модели квазисвободных ионов получено точное аналитическое решение для напряжения Холла в образце твердого электролита и электронно-ионного проводника стандартной формы. При учете дрейфового, диффузионного и лоренцового потоков величина коэффициента Холла зависит от параметров эксперимента (температура, индук-

ция магнитного поля и др.);

- на основе совместного решения электродиффузионных уравнений и уравнения Пуассона получено распределение потенциала внешнего электрического поля в стационарно поляризованном образце электронно-ионного проводника. Найдены значения параметров проводника при которых происходит смена знака градиента потенциала;

- теоретически исследовано распределение концентрации подвижных ионов вдоль стационарно поляризованного электронно-ионного проводника. Исследованы условия формирования концентрационного пика, вблизи потенциального электрода;

- на основе теории сильно легированных полупроводников и полученных экспериментальных данных, построена качественная модель зонной структуры суперионных фаз типа $(Cu_{1-x}Ag_{x+\delta})_2X$, позволяющая объяснить ряд, наблюдаемых экспериментально электронных эффектов (концентрационный p-n переход, переход металл-полупроводник, аномалии Холл-фактора и др.);

- с применением метода сверхвысоких давлений установлено два типа примесных уровней, соответствующих октаэдрической и тетраэдрической координации дефектов стехиометрии в $Ag_{2-\delta}Te$.

При исследовании поверхностных процессов и массообмена на границе суперионный халькогенид-газ (вакуум):

- развита феноменологическая теория испарения фаз переменного составе в вакуум, устанавливающая связь между максимально возможной величиной потока испарения халькогена и электронно-ионной проводимостью суперионного халькогенида;

- экспериментально установлен и исследован эффект влияния внешнего постоянного однородного магнитного поля на скорость испарения халькогена (эффект магнитоиспарения);

- проанализированы возможные механизмы эффекта. В качестве доминирующего рассматривается механизм интеркомбинационных S-T-переходов в спиновой системе;

- предложена качественная микроскопическая модель поверхностных процессов, согласующаяся с данными проведенных экспериментальных исследований (Оже-спектроскопия, магнитная восприимчивость и др.) и с известными литературными данными;

- экспериментально установлен эффект стимулирования испарения селена суперионным фазовым переходом в $Ag_{2+\delta}Se$.

Научная и практическая значимость работы. Получен ряд новых экспериментальных зависимостей и эффектов, дающих вклад в развитие фундаментальных исследований транспортных свойств суперионных ме-

териалов переменного состава со смешанной электронно-ионной проводимостью. Разработана теория стационарно поляризованного смешанного проводника, теория электронно-ионного эффекта Холла.

Методологическое значение работы заключается в установлении взаимосвязи между объемными свойствами и процессами на границе с газом. Впервые, измеренный и исследованный в работе, эффект магнитоиспарения, в принципе, может использоваться как инструмент для исследования спиновой системы. В отличие от парамагнитного резонанса этот эффект чувствителен только к поверхности кристалла.

Результаты работы использовались в монографии: Чеботин В.Н. "Химическая диффузия в твердых телах", Наука, 1989, а также в статьях различных авторов.

Часть результатов использовалась при создании опытного образца сенсора на SO_2 , проходящего испытания на Челябинском электролитном цинковом заводе. Получен соответствующий акт, прилагаемый к диссертации.

Некоторые результаты могут использоваться для улучшения рабочих параметров селенида меди, используемого в термоэлектрических преобразователях энергии среднетемпературного диапазона.

Работа выполнялась в соответствии с координационными планами Академии Наук.

Автор защищает:

- особенности термодинамических, кинетических и упругих свойств халькогенидов системы $Cu_{2-\nu}X-Ag_{2+\delta}X$, обусловленные супер-ионным фазовым переходом и степенью нестехиометрии, которые позволяют углубить физико-химические представления о природе супер-ионного состояния и явлениях переноса в смешанных электронно-ионных проводниках;

- теорию поляризации, диффузии и эффекта Холла в супер-ионных проводниках со смешанной проводимостью.

- результаты экспериментальных исследований по влиянию степени нестехиометрии на кинетические и зонные параметры супер-ионных полупроводников системы $Cu_{2-\nu}X-Ag_{2+\delta}X$;

- феноменологическую теорию испарения супер-ионных фаз типа $Me_{2+\delta}X$, устанавливающую связь между потоком халькогена и электронно-ионной проводимостью фазы;

- физико-химическую модель поверхностных процессов на границе раздела супер-ионный халькогенид-вакуум;

- эффект влияния внешнего постоянного однородного магнитного поля на скорость испарения халькогена и его механизм.

Апробация работы. Результаты работы докладывались на: VIII и X Всесоюзных совещаниях по кинетике и механизмам химических реакций в твердом теле (Черноголовка, 1982, 1989 гг.), III Всесоюзном совещании по химии твердого тела (Свердловск, 1981 г.), V и VII Всесоюзных конференциях по строению и свойствам металлических и шлаковых расплавов (Свердловск, Челябинск, 1983, 1990 гг.), Всесоюзная конференция по физико-химическим основам легирования полупроводников (Москва, 1982 г.), VIII, IX и X Всесоюзные конференции по физической химии и электрохимии ионных расплавов и твердых электролитов (Ленинград, Свердловск, Екатеринбург, 1983, 1987, 1992 гг.), VI Всесоюзная конференция по химии, физике и техническому применению халькогенидов (Тбилиси, 1983г.), II Всесоюзный симпозиум по твердым электролитам и их аналитическому применению (Свердловск, 1985 г.), Всесоюзные совещания по химической связи, электронной структуре и физико-химическим свойствам полупроводников (Калинин, Москва, 1985, 1988 гг.), III Всесоюзная конференция по термодинамике и материаловедению полупроводников, III Всесоюзное совещание по химии и технологии халькогенов и халькогенидов (Караганда, 1986 г.), VII Всесоюзное совещание по физико-химическому анализу (Фрунзе, 1988 г.), III Всесоюзное совещание по химии высоких давлений (Москва, 1990 г.). Всесоюзный семинар по свойствам и применению дисперсных материалов (Челябинск, 1991 г.), XIII International conference on High Pressure Science and Technology (Bangalore, India, 1991), XI Всесоюзная конференция по поверхностным явлениям в расплавах и технологиях новых материалов (Киев, 1991 г.), International conference on Solid State Devices and Materials (Yokohama, Japan, 1991 г.).

Публикации. По теме диссертации опубликовано 49 работ, получено 2 авторских свидетельства на изобретение.

Объем и структура работы. Диссертация состоит из введения, семи глав, объединенных в две части, заключения, списка литературы из 319 наименований и приложения. Она изложена на 309 страницах, включая 69 рисунков, 12 таблиц.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** обсуждается актуальность темы диссертации, формулируются цели и задачи исследования. Обосновывается выбор объектов исследования - суперионные фазы в системах $\text{Cu}_{2-x}\text{X}-\text{Ag}_{2+6}\text{X}$. Отмеча-

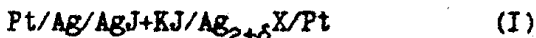
ется уникальное сочетание физико-химических и полупроводниковых свойств в этих материалах.

I. Исследование явлений электронно-ионного переноса в суперионных фазах переменного состава.

Для проведения экспериментальных исследований создана, специально сконструированная, высокотемпературная вакуумная установка, позволяющая измерять одновременно на одном и том же образце ряд кинетических эффектов (электронная и ионная проводимость, эффект Холла, химическая диффузия, термоэдс и др.) в зависимости от состава в пределах области гомогенности, который контролируется и изменяется электрохимическим методом. С помощью, специально изготовленных, ячеек установка также позволяет измерять скорость испарения летучего компонента (халькогена) в контролируемой атмосфере и влияние на эту скорость различных физико-химических факторов (состав образца, температура, внешнее постоянное магнитное поле).

Проблема суперионного состояния твердого тела, в настоящее время не решена, не выяснены причины высокой подвижности в подрешетке. В связи с этим, в работе исследуются особенности суперионного фазового перехода в халькогенидах меди и серебра.

Методом ЭДС электрохимической ячейки вида:



исследована термодинамика суперионного $\beta \rightarrow \alpha$ перехода ($T_n \sim 403 \text{ K}$) в селениде серебра с различной степенью нестехиометрии образца. AgJ, легированный KJ - твердый электролит по серебру в диапазоне температур от комнатной до температуры плавления соединения $\sim 820 \text{ K}$. Расширение температурного интервала твердоэлектролитной фазы AgJ (чистый α -AgJ - твердый электролит при $T \geq 423 \text{ K}$) позволило снять температурные зависимости ЭДС ячейки (I) в области суперионного перехода. В соответствии с известными термодинамическими соотношениями:

$$\bar{\Delta S}_{\text{Ag}} = F \frac{dE^*}{dT} \quad (2)$$

$$\bar{\Delta H}_{\text{Ag}} = - F \left[E - T \frac{dE}{dT} \right] \quad (3)$$

$E(T)$ для $Ag_{2+\delta}Se$ -линейные зависимости (рис. 1). На сульфиде и теллуриде такие зависимости получить не удалось из-за появления металлического серебра при $\alpha \rightarrow \beta$ переходе в Ag_2S ($E=0$) и двухфазных

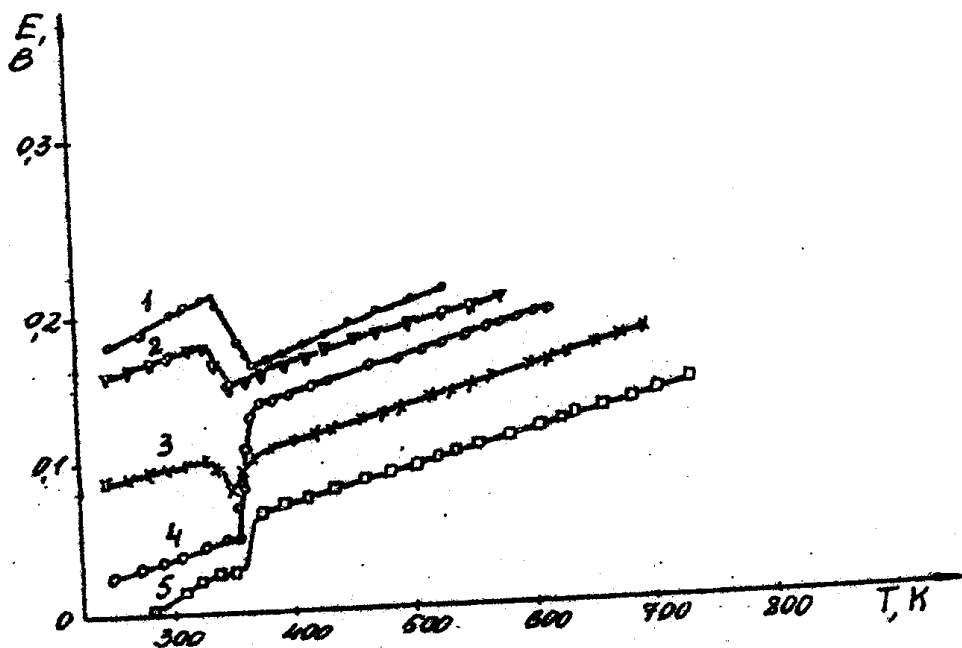


Рис. 1. Температурные зависимости ЭДС ячейки (I) для $Ag_{2+\delta}Se$ при различных $\Delta\delta$: 1- $\Delta\delta=3,4 \cdot 10^{-3}$; 2- $\Delta\delta=3,6 \cdot 10^{-3}$; 3- $\Delta\delta=4,5 \cdot 10^{-3}$; 4- $\Delta\delta=4,1 \cdot 10^{-3}$; 5- $\Delta\delta=5,3 \cdot 10^{-3}$. δ_0 - соответствует составу, равновесному с Se.

областей в Ag_2Te . В зависимости от степени нестехиометрии образца $Ag_{2+\delta}Se$ приращение энтропии и энтальпии суперинного перехода изменяют знак. Показано, что это изменение обусловлено концентрационной зависимостью положения уровня химического потенциала электронов в зоне проводимости.

Известные структурные модели суперинного состояния (Ральфс, Борхерт, Кава) основаны на статистическом размещении подвижных ионов по сравнительно большому числу энергетически равноценных кристаллографических позиций. В работе сделаны статистические расчеты конфигурационной составляющей энтропии $\beta \rightarrow \alpha$ перехода $\Delta S_K^{\beta \rightarrow \alpha}$. Величина полной энтропии перехода определена по данным дифференциального термического анализа:

$$\Delta S^{\beta \rightarrow \alpha} = \frac{\Delta H^{\alpha + \beta}}{T_n} \quad (4)$$

Сравнение для Ag_2Se показало существенную завышенность данных расчета. Сделан вывод о скоррелированном размещении атомов (ионов) в подвижной подрешетке, при этом часть кристаллографических позиций блокируется.

С целью уточнения модельных представлений о суперинном состоянии кристалла исследованы температурные зависимости модуля Юнга E , модуля сдвига G и коэффициента Пуассона ν в области суперинного перехода халькогенидов меди и серебра. Модули определялись по скорости распространения соответствующих стержневых и сдвиговых колебаний. При резонансной частоте f на длине l исследуемого образца укладывалась четверть длины звуковой волны. Сложение колебаний, подаваемых от прецизионного звукового генератора Э-ИО непосредственно на вход X осциллографа и после прохождения через образец на вход Y , давало эллипс. Скорость звука рассчитывалась по формуле: $v = 4lf$. Чувствительность установки позволяла выделять сдвиговые и стержневые волны. При вычислении значений упругих модулей использовались данные В.М. Глазова о температурной зависимости плотности.

Измерения показали, что в области суперинного перехода не наблюдается каких-либо отклонений от линейных зависимостей $E(T)$, $G(T)$ и $\nu(T)$ (рис.2). Это указывает на упрощенность модели "расплавленной подрешетки", часто используемой в литературе для объяснения свойств суперинных фаз. Нечувствительность упругих модулей к суперинному фазовому переходу означает сохранение сил межатомной связи в β - и α -фазах. Следовательно, увеличение подвижности

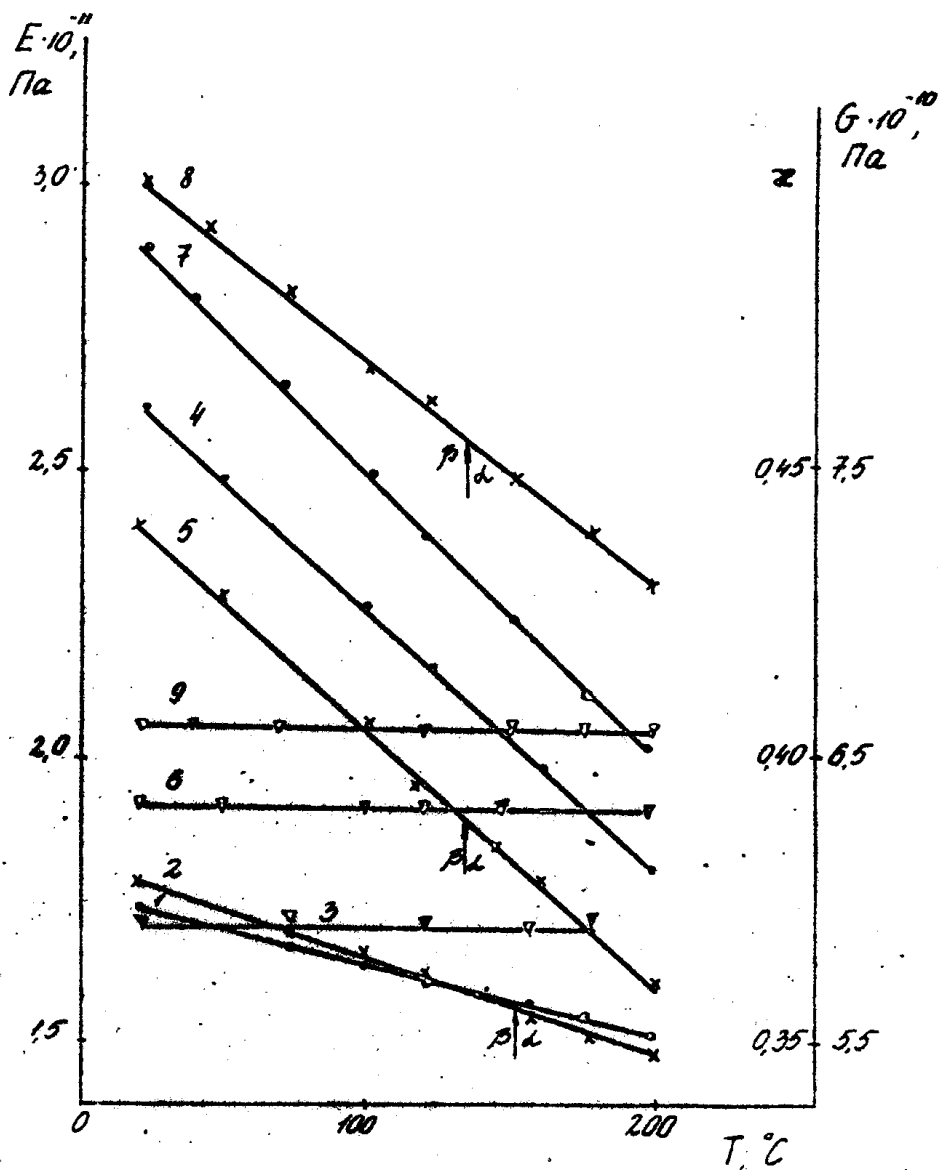


Рис. 2. Температурные зависимости модуля упругости $E(\circ)$, модуля сдвига $G(\times)$ и коэффициента Пуассона (∇) ν в области суперионного перехода. 1,2,3 - Cu_2Se , 4,5,6 - Ag_2Te , 7,8,9 - Ag_2Se .

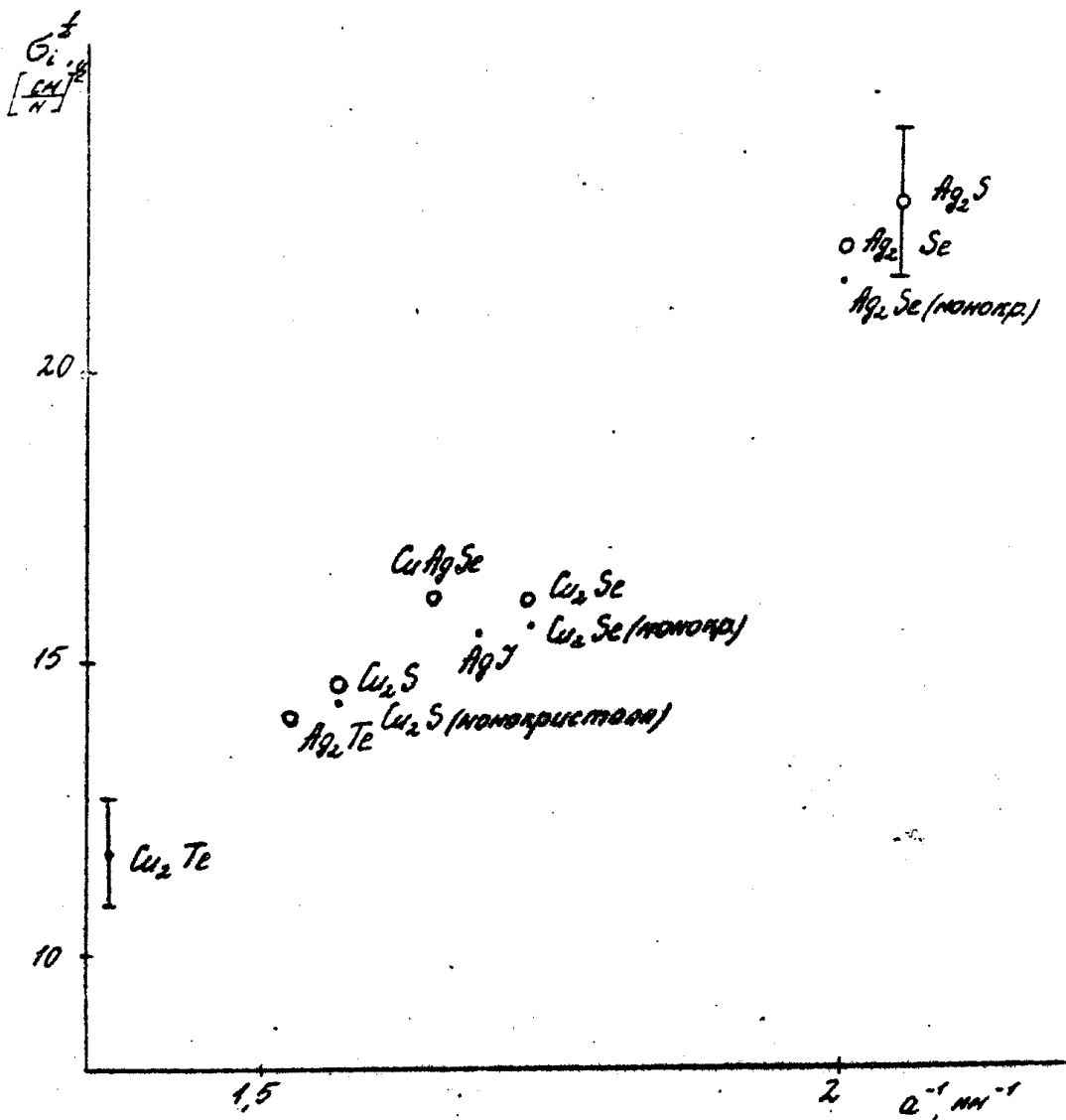


Рис. 3. Коррелятивная зависимость ионной проводимости от параметра решетки для суперионных халькогенидов и галогенидов меди и серебра. (• - наши данные, • - литературные данные).

этомов (ионов) можно объяснить только повышением симметрии кристаллической решетки суперионной фазы.

Экспериментально исследованы зависимости электропроводности, коэффициента Холла $Ag_{2+\delta}S$, $Ag_{2+\delta}Se$, $Ag_{2-\delta}Te$ в области $\beta \rightarrow \alpha$ перехода. Показано, что ход этих зависимостей определяется значением стехиометрического индекса δ .

Установлен эффект стимулирования испарения халькогена полиморфным $\beta \rightarrow \alpha$ превращением.

Далее в работе исследовалась ионная проводимость. Для халькогенидов серебра, а также твердых растворов $(Cu_{1-x}Ag_{x+\delta})_2X$ ($X = S, Se$) величина ионной проводимости не зависит от значения стехиометрического индекса δ . Оценивался нижний предел концентрации подвижных ионов $\sim 3 \cdot 10^{21}$ I/cm³. Эта оценка совпадает с числом элементарных ячеек в 1 см³ суперионной фазы.

Исследовались причины сравнительно близких значений ионной проводимости σ_i суперионных фаз халькогенидов и галогенидов меди и серебра. Установлена коррелятивная зависимость σ_i от параметра кристаллической решетки a (рис.3).

Исходя из модели квазисвободных ионов получена формула, хорошо описывающая полученную корреляцию:

$$\sigma_i = \frac{\alpha q}{E_0 \langle \tau \rangle a^2}, \quad (5)$$

где E_0 - внутреннее макроскопическое поле, $\langle \tau \rangle$ - среднее время свободного пробега иона, α - числовой коэффициент порядка единицы, зависящий от типа решетки (ОЦК, ГЦК), q - заряд иона.

Установленная корреляция указывает на идентичность механизма быстрого ионного переноса в данной группе соединений, независящего от: 1) сорта подвижного иона - Cu^+ , Ag^+ ; 2) типа кристаллической решетки - ОЦК, ГЦК, гексагональная; 3) микроструктуры образца - прессованные порошки, сплавы, монокристаллы.

С целью оценки возможности измерения ионного эффекта Холла, в рамках модели квазисвободных ионов, получено точное аналитическое решение уравнения баланса потоков (дрейфового, диффузионного и лоренцово) для холловского поля в образце стандартной формы. Численные оценки для твердого электролита показывают, что ионное напряжение Холла определяется отношением тепловой энергии к электромагнитной и составляет менее 10^{-2} мкВ. Противоречивость сообщений об измерении ионного эффекта Холла в Ag_4RbI_5 (Канада, Мизуки и Кнотек, Зигер) объясняется возможным вкладом в эффект электронных дырок.

Экспериментально и теоретически исследовалась зависимость коэффициента химической (амбиполярной) диффузии \tilde{D} от стехиометрического индекса δ . Показано, что в катионно-электронно-дырочном проводнике (двусторонняя фаза) эта зависимость имеет резкий максимум, совпадающий с минимумом электронной проводимости. В качестве физической причины появления максимума рассматривается экранирование свободными электронами и дырками заряда подвижных ионов.

Далее в работе исследовалась проводимость и эффект Холла в электронно-ионных проводниках переменного состава. Исходя из обобщенных уравнений линейной термодинамики необратимых процессов и экспериментальных данных (Миятани) показано, что для малых токов вкладом перекрестных коэффициентов можно пренебречь.

Предложена теория концентрационной поляризации (электронные электроды) электронно-ионного проводника. Исходные уравнения:

$$-qNu_i \frac{d\varphi}{dx} - qD_i \frac{dN}{dx} = 0 \quad (6)$$

$$qnu_e \frac{d\varphi}{dx} + qD_e \frac{dn}{dx} = j_e \quad (7)$$

$$\frac{d^2\varphi}{dx^2} = -\frac{q}{\epsilon} (N - N_o - n) \quad (8)$$

где N , n - концентрация подвижных ионов и электронов, N_o - концентрация ионов неподвижной подрешетки, u - подвижность, q - заряд.

Совместное решение (6)-(8) приводит к нелинейному неоднородному дифференциальному уравнению второго порядка. Используя разумные для исследуемых материалов упрощения, удалось линеаризовать и решить это уравнение относительно безразмерного потенциала $\psi = \varphi/V$, где V - внешнее напряжение:

$$\psi = \frac{\text{sh}\lambda\xi - \text{sh}\lambda(1-\xi) + (1-\xi)\text{sh}\lambda}{\text{sh}\lambda} \quad (9)$$

В (9) $\xi = x/l$ - безразмерная координата, l - длина образца,

$$\lambda = ql \left[\frac{N_o}{\epsilon kT} \right]^{1/2} \quad (10)$$

Безразмерный параметр λ зависит от концентрации свободных электро-

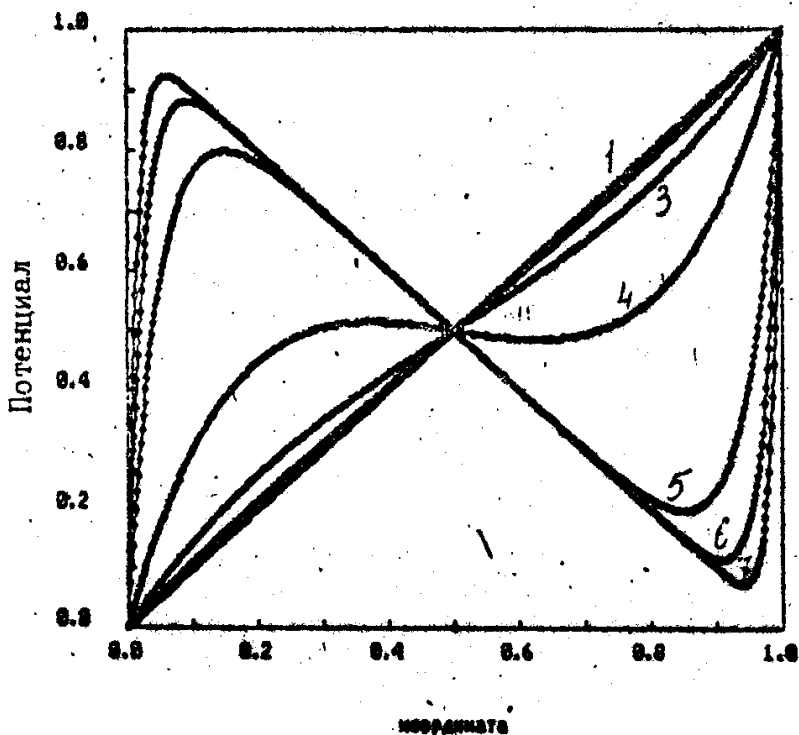


Рис. 4 Зависимости приведенного потенциала $\psi = \varphi/V_0$ от безразмерной координаты $\zeta = x/l$, рассчитанные по уравнению (9) при различных значениях λ :
 1- $\lambda=0,1$; 2- $\lambda=1$; 3- $\lambda=2$; 4- $\lambda=5$; 5- $\lambda=30$;
 6- $\lambda=50$; 7- $\lambda=70$.

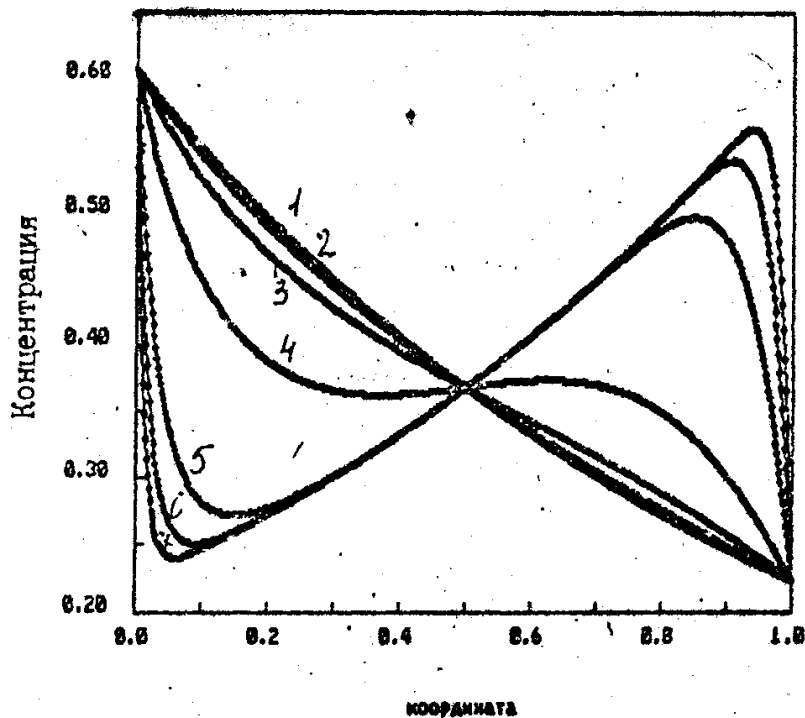


Рис. 5 Зависимости приведенной концентрации подвижных ионов (N/N_0) от безразмерной координаты при различных λ : 1- $\lambda=0,1$; 2- $\lambda=1$; 3- $\lambda=2$; 4- $\lambda=5$; 5- $\lambda=30$; 6- $\lambda=50$; 7- $\lambda=70$.
(a): $\alpha = 1$.

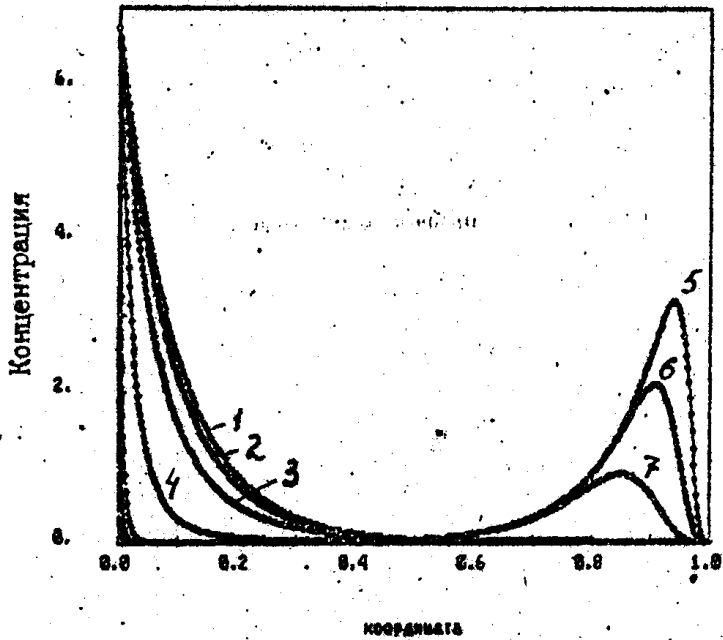


Рис. 6. То же, что на рис. 5 при $\alpha = 10$.

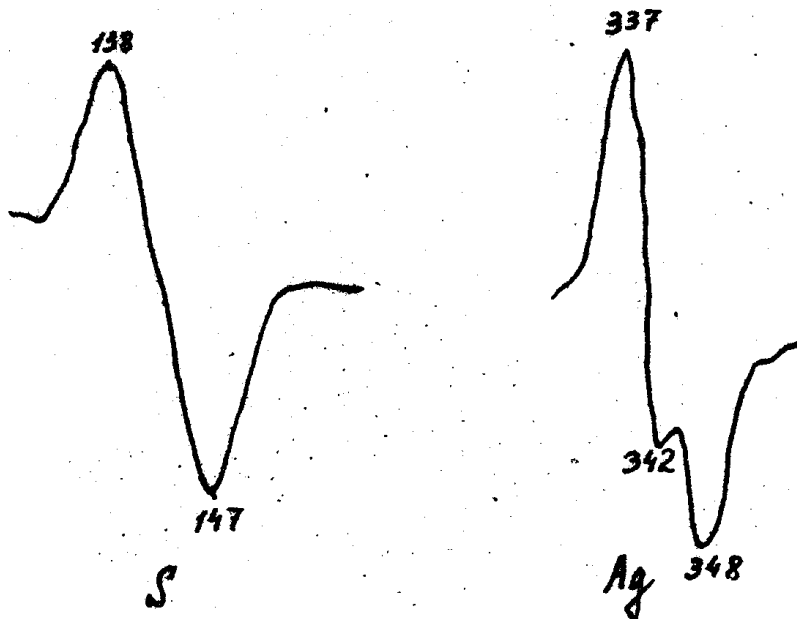


Рис. 7. Оке-спектры элементов Ag_2S .

нов в образце, которая в свою очередь определяется нестехиометрией соединения (δ). На рисунке 4 приведены расчетные зависимости $\psi(\xi)$ при различных λ . Смена характера зависимости происходит в интервале $1 \leq \lambda \leq 50$. При $\lambda = 5$ градиент потенциала внутри образца изменяет знак на противоположный.

Для концентрации подвижных ионов в стационарно поляризованном образце решение дает:

$$N = N_0 \exp[-\alpha(\psi + c)] \quad (II)$$

где c - постоянная интегрирования, значение которой получено из уравнения электронейтральности:

$$c = -\frac{2\delta + \alpha}{2\alpha}$$

Значение параметра α , с учетом соотношения Эйнштейна, одинаково для электронов и ионов и равно $\frac{qV_0}{kT}$. При $\alpha \leq 1$ вид концентрационных

профилей $\frac{N}{N_0} \left[\xi \right]$ для различных λ приведен на рисунке 5. С

увеличением α ($\alpha > 1$) симметричность кривых нарушается, обозначаются три характерных области: приэлектродная (электрод с отрицательным потенциалом для катионов), область обедненная носителями в центре образца и область концентрационного пика (рисунок 6), причем последняя появляется только при $\lambda \geq 30$.

С учетом лоренцового, дрейфового и диффузионного потоков электронов и катионов, в предположении пропорциональности концентраций электронов и ионов ($n = \gamma N$) при заданном значении стехиометрического индекса δ , получено точное аналитическое решение для холловского поля. Постоянные интегрирования определены из физических граничных условий: $T \rightarrow \infty$, напряжение Холла $U_x = 0$; при $T \rightarrow 0$ (диффузионным членом можно пренебречь). U_x выражается известной формулой:

$$U_x = \frac{Nu_1^2 - nu_e^2}{e(nu_e + Nu_1)^2}$$

Для постоянной Холла получено выражение:

$$R = \frac{A}{qN} \frac{u_1^2 - \gamma u_e^2}{(u_1 + \gamma u_e)^2} \quad (I2)$$

Безразмерная величина A в (I2) определяется выражением:

$$A = \frac{4}{\beta} \ln \left[\frac{1+e^{\beta}}{4} \right] - 3, \quad (I3)$$

где $\beta = \frac{2IB}{kTnd}$ - параметр, определяющий величину отношения электромагнитной энергии к тепловой. Величина A асимптотически приближается к нулю при малых β и в пределе равна единице при больших β .

Далее в работе рассматривались особенности химической связи и электронной зонной структуры суперионных фаз переменного состава типа $(Cu_{1-x}Ag_x)_2Se$. Анализ полученных экспериментальных данных указывает на существенный ангармонизм колебаний атомов в суперионных фазах. С позиций теории теплового расширения кристаллов это означает необходимость учета членов четвертого и более высокого порядков в разложении решеточного потенциала.

Обосновывается применимость теории сильно легированных полупроводников для описания плотности электронных состояний в нестехиометрических суперионных халькогенидах. При этом твердые растворы типа $(Cu_{1-x}Ag_x)_2Se$ можно рассматривать как компенсированные полупроводники. Степень компенсации определяется степенью нестехиометрии по серебру. Приводятся серии экспериментальных кривых зависимостей электронных кинетических эффектов (электропроводность, эффект Холла, термоэдс) от степени нестехиометрии по серебру. Качественный ход этих кривых, а также, имеющие место эффекты смены знака проводимости и перехода металл-полупроводник объясняются в рамках теории сильно легированного, компенсированного полупроводника.

Предложен количественный метод оценки плотности электронных состояния $g(\epsilon)$ в пределах области гомогенности на основе экспериментальных кривых кулонометрического титрования $E(\delta)$. В предположении вырожденного электронного газа для образца единичного объема:

$$g(\epsilon) = \frac{1}{2e} \frac{d\delta}{dE} \quad (I4)$$

На примере компенсированных твердых растворов $Cu_{0,9-\lambda}Ag_{1,1+\delta}Se$, $Cu_{1,1-\lambda}Ag_{0,9+\delta}Se$ показано, что хвосты плотности состояний, образование вакансиями атомов меди и избыточными атомами серебра, перекрываются в запрещенной зоне.

Исследования дрейфовой и холловской подвижностей в бинарных халькогенидах и квазибинарных твердых растворах (таблица I) указывают на присутствие прыжкового механизма переноса в твердых растворах. Дрейфовая подвижность определялась по концентрационным зависимостям электронной проводимости:

$$u_d = \frac{V_m}{F} \frac{d\sigma}{d\delta} e, \quad (15)$$

а также из полевых зависимостей магнитосопротивления.

Формула (15) получена при условии, что концентрация электронов (дырок) проводимости определяется стехиометрическим индексом δ : $n = \delta \frac{N_A}{V_m}$, где N_A - число Авогадро, V_m - молярный объем.

Таблица I.

Значения холловских (u_x) и дрейфовых (u_d) подвижностей при 673 К для составов p- и n-типа проводимости.

СОСТАВ	u_d^+	u_d^-	u_x^+	u_x^-
Cu_2Se (p-тип)	6,5	-	8,0	-
$Cu_{1,5}Ag_{0,5}Se$	2,1	-	11,2	-
$Cu_{1,3}Ag_{0,7}Se$	3,2	9,5	20	35
$Cu_{1,1}Ag_{0,9}Se$	2,7	8,5	-	140
$Cu Ag Se$	2,3	10,3	-	230
$Cu_{0,9}Ag_{1,1}Se$	2,2	10,3	-	205
Ag_2Se (n-тип)	-	130	-	140

Соотношение вкладов зонного и прыжкового переноса определяется степенью компенсации, применительно к нашим экспериментам - это степень нестехиометрии по серебру (δ). Исходя из этого, активационный характер проводимости объясняется преобладанием прыжкового механизма при большой степени компенсации. Данные исследований температурных зависимостей электропроводности согласуются с этими объяснениями: именно при больших значениях δ наблюдается переход от металлического к полупроводниковому характеру зависимости.

Электронные состояния дефектов нестехиометрии обычно образует

мелкие примесные уровни, которые полностью ионизуются уже при комнатной температуре. Положение этих уровней определяется координацией нестехиометрического дефекта в кристаллической структуре, то есть дает информацию о реальной структуре.

В работе использовался метод сверхвысоких давлений для определения энергетического положения уровней, обусловленных дефектами нестехиометрии в $\text{Ag}_{2-\delta}\text{Te}$. При этом учитывалось, что фаза высокого давления $\text{Ag}_{2-\delta}\text{Te}$ по симметрии решетки близка к суперионной фазе. Температурные зависимости электропроводности, снятые под давлениями 20–45 ГПа, показали существование двух типов примесных уровней: с энергией 0,05 эВ и с энергией 0,1 эВ. Для объяснения сделано предположение о двух типах координации нестехиометрических вакансий серебра в ГЦК структуре $\alpha\text{-Ag}_{2-\delta}\text{Te}$: вблизи окта- и тетраэдрических позиций.

II. Массообмен на границе фаз: суперионный кристалл переменного состава - газ.

В первой части работы показано, что в зависимости от степени нестехиометрии халькогениды могут изменять свои транспортные свойства в широком диапазоне: электропроводность, коэффициент диффузии изменяются на 2–3 порядка; проводимость меняется от p- до n-типа; характер проводимости изменяется от металлического до полупроводникового.

В реальных условиях соотношение металл/неметалл во многом определяется массообменом на границе раздела кристалл-газ.

В настоящее время в рамках равновесной термодинамики сформулированы общие принципы теории взаимодействия кристаллов с газами, получен обширный экспериментальный материал по оксидам, галогенидам, халькогенидам. Однако, вследствие микрокинетических эффектов на поверхности кристаллов химических соединений часто возникают отклонения от равновесия, существенно влияющие на массообмен. Кроме того, часто имеют место практически важные ситуации, когда кристалл находится в заведомо неравновесных условиях (испарение в вакуум, рост пленок и т.п.). В этом случае необходимо привлекать кинетические методы исследований на уровне элементарных поверхностных процессов. Эти методы в настоящее время развиты недостаточно, не разработаны методологические основы исследования микро-

кинетических процессов на поверхности химических соединений, отсутствуют в необходимом объеме достоверные экспериментальные данные.

В работе, с использованием уникальных свойств объектов исследования, получен обширный экспериментальный материал по скорости испарения халькогена в вакуум при воздействии различных факторов (степень нестехиометрии, температура, магнитное поле). Количество испарившегося халькогена определялось методом ЭДС электрохимической цепи. При этом реализовывались две методики измерений: 1) потенциостатические измерения изменения состава со временем в результате испарения; 2) методика компенсации испаряющегося халькогена ионным током экстракции серебра (меди) из образца. Вторая методика позволяет моделировать равновесный по составу режим испарения и численно определять потоки испарения по величине тока компенсации.

Данные, полученные на различных халькогенидах показывают, что величина потока испарения очень сильно зависит от величины стехиометрического индекса δ . Причем эта зависимость не описывается одной экспоненциальной функцией во всей области гомогенности суперионной фазы. Сделан вывод о влиянии степени нестехиометрии на скорость элементарных поверхностных процессов, включающих несколько стадий.

С целью построения микроскопической модели поверхности процессов были проведены эксперименты по определению элементного состава в поверхностном слое суперионной фазы.

Методом Оже-спектроскопии на спектрометре Джамп-10С анализировался слой поверхности толщиной 1,0–1,5 нм, что составляет 2–3 параметра элементарной ячейки суперионной кубической фазы. Данные показывают значительное отклонение соотношения металл/халькоген на поверхности от формульной величины (Таблица 2).

Из таблицы видно, что при переходе в суперионную фазу ($\sim 186^\circ\text{C}$) поверхность в большей степени обогащается серой. Сравнение формы спектральных пиков серы и серебра в Ag_2S (рис.7) с соответствующими пиками чистых элементов позволяет предположить наличие молекулярных форм серы и химически связанного серебра в поверхностном слое. Аналогичные результаты получены также на Cu_2Se и Ag_2Te .

Температурная зависимость процентного содержания
элементов на поверхности Ag_2S

Температура °C	50	100	150	200	250
S, ат %	48,0	47,2	47,0	52,4	55,0
Ag, ат %	52,0	52,7	52,9	47,5	44,9

Данные температурных зависимостей магнитной восприимчивости монокристаллов $Cu_{1,8}Se$ также указывает на появление молекулярных форм Se_2 на поверхности. Только при таком предположении удается объяснить экспериментальные кривые, показывающие переход от обычного диамагнитного состояния $Cu_{1,8}Se$ в парамагнитную область с повышением температуры.

По данным масс-спектрометрии в составе пара регистрируются молекулярные формы S_2, S_4, S_6, S_8 , следы ионов металла (Ag, Cu) появляются лишь при сравнительно высоких температурах ≥ 980 К.

На основе анализа полученных экспериментальных данных, предложена качественная модель поверхностных процессов, согласующаяся с полученными нами и известными литературными данными. Согласно этой модели, в суперионных фазах имеет место аномальная реконструкция поверхностного монослоя, обусловленная высокой подвижностью атомов (ионов) металла и широкими областями гомогенности. В результате реконструкции ионы металла смещаются в глубь кристалла на расстояния превышающие параметр элементарной ячейки. Расчеты выигрыша энергии за счет обогащения объема поверхностными атомами металла дают:

$$\Delta\mu = RT \frac{\Delta\delta}{1-\delta}, \quad (16)$$

где $\Delta\delta$ - изменение индекса стехиометрии в объеме за счет атомов металла поверхностного слоя, $\Delta\mu$ - изменение химического потенциала металла.

Ввиду того, что одновременность обрыва химических связей поверхностных атомов халькогена с двумя атомами металла маловероятна, на поверхности образуются химически связанные с решеткой радикалы халькогена, которые могут служить центрами образования полимерных молекул X_n на поверхности. С ростом температуры полимерные молекулы рападаются с образованием парамагнитных димеров X_2 . По мере испарения халькогена с поверхности, электронные процессы, как более быстрые, обеспечивают воспроизведение состояния поверхности и стационарность процесса испарения. При этом в кристалле возникает амбиполярный диффузионный поток катионов металла и электронов от поверхности в глубь кристалла, что приводит к постепенному изменению состава в пределах области гомогенности. Таким образом, прослеживается взаимосвязь процессов испарения и электронно-ионного переноса в объеме.

В работе развита феноменологическая теория, позволяющая связать стационарный поток испарения халькогена с электронно-ионной проводимостью объема фазы (σ_e, σ_i). В рамках применимости уравнения Вагнера с использованием условия локальной электронейтральности, получено выражение для потока халькогена состава X_n в направлении Z:

$$J_{X_n} = \frac{\sigma_i \sigma_e}{2n(\sigma_i + \sigma_e)e^2} \left[\frac{d\mu_e}{dz} + \left(S_i - S_e + \frac{Q_i}{T} - \frac{Q_e}{T} \right) \frac{dT}{dz} \right] \quad (17)$$

где S_i, S_e, Q_i, Q_e - соответствующие энтропии и теплоты переноса ионов и электронов, μ_e - химический потенциал электронов в фазе.

Эксперименты, проведенные в специально сконструированной ячейке позволили по данным измерений ионной и электронной термоэдс:

$$\alpha_i = \chi/e \left[S_i + S_{Me}^o + \frac{Q_i}{T} \right] \quad (18)$$

$$\alpha_e = 1/e \left[S_e + \frac{Q_e}{T} \right] \quad (19)$$

а также соотношений:

$$\frac{d\mu_e}{dz} \sim e \frac{\Delta E}{\Delta z}; \quad \frac{dT}{dz} \sim \frac{T_1 - T_2}{\Delta z} \quad (20)$$

сравнить экспериментально измеренный поток с рассчитанным по формуле (17). На сульфиде серебра при $T = 570\text{K}$ получены следующие значения: $J_{\text{эксп.}} = 2 \cdot 10^{17} \text{ I/cm}^2$, $J_{\text{расч.}} = 1,5 \cdot 10^{18} \text{ I/cm}^2$.

Превышение расчетного значения над экспериментальным объясняется неучетом в феноменологических уравнениях активационного характера отрыва молекул при испарении.

Далее в работе на основе предложенной модели поверхностных процессов качественно объясняется существование областей гомогенности в халькогенидах меди и серебра, находящегося в атмосфере инертного газа при давлениях, близких к атмосферному. Методами ЭДС и термогравиметрии исследуются границы областей термической устойчивости халькогенидов меди и серебра в этих условиях. Установлено две стадии испарения халькогена: 1-я – в пределах области гомогенности, 2-я – обычный термоллиз с выделением металлической фазы. Причем, температуры конца 1-й стадии и начала 2-й заметно отличаются.

Далее в работе исследовалось влияние внешнего постоянного однородного магнитного поля на скорость испарения халькогена. С применением двух, ранее используемых, методов измерения потока испаряющегося халькогена показано, что внешнее постоянное однородное магнитное поле влияет на скорость испарения халькогена (эффект магнитоиспарения). Типичные экспериментальные кривые приведены на рисунке 3. В зависимости от температуры знак эффекта может быть как отрицательным (низкие температуры), так и положительным (высокие температуры). Максимальная величина эффекта в магнитном поле $B = 1\text{T}$ при температуре $\sim 800\text{K}$ достигает 7%.

В работе проанализированы возможные механизмы влияния магнитного поля:

- неоднородность магнитного поля на границе кристалл-газ;
- механизм силы Лоренца;
- механизм эффекта Зеемана;
- механизм ван-Флековского поверхностного парамагнетизма;
- механизм интеркомбинационных синглет-триплетных (S-T) переходов в спиновой системе, известный из теории изменения скорости химических реакций с участием радикальных пар в постоянном магнитном поле.

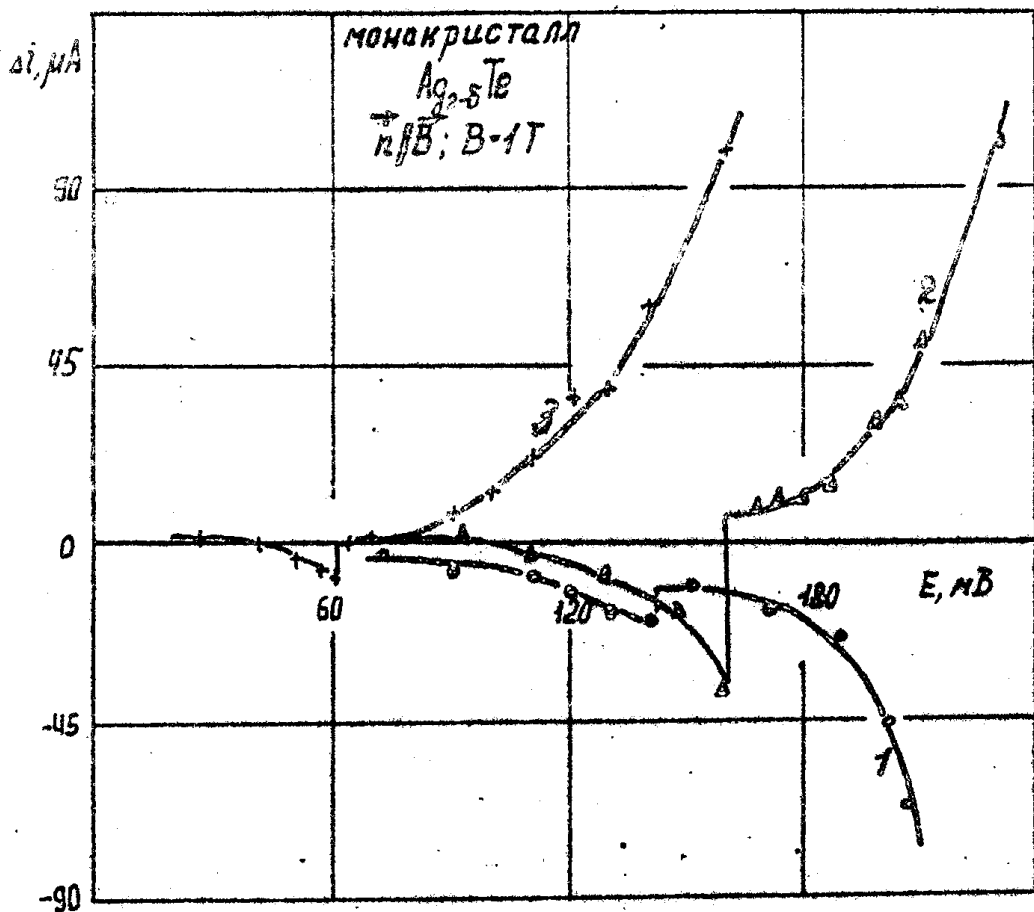


Рис. 8. Изотермы изменения потока испаряющегося теллура в магнитном поле в области гомогенности Ag_2Te (1- 573 К; 2- 583 К; 3- 673 К). Нормаль к поверхности параллельна вектору \vec{B} .

Анализ экспериментальных исследований (четность эффекта по магнитному полю, независимость от ориентации вектора B относительно поверхности испарения, температурные зависимости), а также результаты численных оценок, позволили заключить, что наибольший вклад в эффект дают: 1) механизм S-T-переход и 2) механизм силы Лоренца.

В рамках, предложенной в работе, модели поверхностных процессов качественно объясняется увеличение скорости образования молекул X_n на поверхности кристалла в магнитном поле по Δg -схеме в ион-радикальных парах (РП) $Ag \cdot X_n \cdot$. Ввиду большой разницы g -факторов радикалов пары время интеркомбинационных S-T переходов:

$$t = \frac{\pi}{|\omega_{Ag \cdot} - \omega_{X_n \cdot}|},$$

где $\omega_{Ag \cdot} - \omega_{X_n \cdot}$ - частоты прецессии спинов соответствующих радикалов, пропорциональные g -факторам, меньше времени жизни РП. В зависимости от ориентации спинов, в образовавшихся радикальных парах, магнитное поле может ускорять процесс распада, либо процесс рекомбинации радикальных пар. Таким образом, показана возможность инверсии знака эффекта. Данные, полученные на $Cu_{2-\delta}Se$ подтвердили такую возможность.

С другой стороны уменьшение подвижности электронных носителей (значит и коэффициентов амбиполярной диффузии) в магнитном поле, согласно развиваемым в работе представлениям, может обеспечить отрицательный знак эффекта магнитоиспарения. На примере $\alpha-Ag_{2-\delta}Te$, имеющего области p- и n-типа проводимости, показано, что отрицательный эффект магнитоиспарения наблюдается только в области n-типа проводимости. При переходе в область p-типа эффект меняет знак на положительный. При этом с ростом температуры область составов, соответствующих положительному эффекту расширяется. Такой ход зависимости объясняется сравнительно большими значениями дрейфовой подвижности электронов в $\alpha-Ag_{2-\delta}Te$ ($\sim 10^3$ см²/В·с) и наоборот малой подвижностью (механизм силы Лоренца не действует) дырок.

В работе рассмотрены принципиально возможные применения эффекта магнитоиспарения.

1. Термодинамика суперionного фазового перехода в халькогенидах со смешанной электронно-ионной проводимостью типа $Me_{2+\delta}X$ во многом определяется электронами проводимости, концентрация которых однозначно связана со значением стехиометрического индекса δ . В зависимости от степени нестехиометрии образца имеет место смена знака изменения энтропии и энтальпии суперionного $\beta \rightarrow \alpha$ перехода, обусловленная разностью положения уровня химического потенциала электронов в β - и α - фазах. В процессе суперionного полиморфного превращения возможен эффект стимулирования испарения халькогена.

2. Корреляция в размещении подвижных атомов (ионов) металла в допустимых позициях кристаллической структуры суперionных фаз, а также блокирование части этих позиций, делает неприменимыми статистические методы расчета конфигурационной энтропии суперionного фазового перехода.

3. Увеличение ионной проводимости при суперionном переходе в халькогенидах меди и серебра не связано с изменением сил межчастичного взаимодействия. Основной причиной, по-видимому, является увеличение симметрии кристаллической решетки. Величина ионной проводимости σ_i увеличивается с уменьшением параметра кристаллической решетки a по линейной зависимости в координатах $\sigma^{1/2} - 1/a$.

4. Концентрационные зависимости кинетических коэффициентов (коэффициенты диффузии, электронной проводимости, эффекта Холла, термоэдс) в пределах областей гомогенности суперionных фаз в системах $Cu_{2-\nu}X-Ag_{2+\delta}X$, характеризуются экстремумами вблизи стехиометрического состава. Полупроводниковые свойства могут изменяться в широких диапазонах (концентрационный p-n переход, переход металл-полупроводник, зонный и прыжковый перенос) в зависимости от величины и знака стехиометрического индекса δ . Зависимости электронных кинетических свойств качественно описываются в рамках теории сильно легированного компенсированного полупроводника.

5. Разработана теория стационарного поляризованного (электронные электроды) электронно-катионного проводника. Построены профили распределения концентрации подвижных ионов и электрического потенциала вдоль образца при различных значениях безразмерных

параметров $\alpha = \frac{qV}{kT}$ и $\lambda = q l \left[\frac{N_0}{\epsilon kT} \right]^{1/2}$ зависящих от электрокинетических

свойств образца. Показано, что при $\lambda \geq 5$ градиент потенциала в образце меняет знак на противоположный. На концентрационных профилях при $\alpha \geq 5$ и $\lambda \geq 30$ появляется пик концентрации подвижных катионов вблизи электрода с положительным потенциалом.

6. Разработана теория электронно-ионного эффекта Холла в предположении постоянства отношений концентраций электронов и ионов, получено точное аналитическое решение уравнения баланса потоков относительно поля Холла. Показано, что при учете диффузионного потока постоянная Холла существенно зависит от отношения энергий теплового движения и электромагнитной энергии.

7. Разработана качественная микроскопическая модель поверхностных процессов на границе суперионный халькогенид-газ (вакуум). В результате аномальной реконструкции и разрыва части химических связей на поверхности появляется молекулярный халькоген, образующий поток испарения, а в твердой фазе идет химическая (амбиполярная) диффузия электронов и катионов с поверхности в глубь образца. Отношение металл/халькоген в поверхностном слое (2-3 параметра решетки) примерно в 1,5 раза меньше объемного (формульного) отношения.

8. Разработана феноменологическая теория испарения суперионных фаз переменного состава в вакуум. Получено выражение для стационарного потока халькогена X_n , определяющее зависимость величины потока от электронной и ионной проводимости фазы. Экспериментальная проверка полученного выражения показала удовлетворительное совпадение измеренного и рассчитанного потоков.

9. Внешнее постоянное однородное магнитное поле может в зависимости от температуры и стехиометрического индекса фазы уменьшать или увеличивать поток испарения халькогена (эффект магнитоиспарения). Природа эффекта и инверсия его знака объясняются с привлечением механизма синглет-триплетных переходов в спиновой системе радикальных пар типа $Me \cdot X_n$. Температурные и концентрационные зависимости знака эффекта в $\alpha Ag_{2-6} Te$ указывают также на возможность реализации механизма силы Лоренца.

10. Разработан методологический подход к описанию объемных кинетических явлений в суперионных фазах переменного состава во

взаимосвязи с процессами массообмена на границе с газом (вакуумом).

II. Разработаны теоретические основы создания технологий получения суперионных халькогенидов в системах $Cu_{2-\nu}X-Ag_{2+\delta}X$ с заданным набором электрофизических и электрохимических свойств.

ПУБЛИКАЦИИ

Основное содержание диссертации опубликовано в работах:

1. Березин В.М. К вопросу об аномалии электропроводности и термоэдс вблизи фазового перехода в $Cu_{2-\delta}Se$ //Физика металлов и их соединений/Межвузовский сборник трудов.- Свердловск: 1978.-С.148 -153.

2. Конев В.Н., Березин В.М., Герасимов А.Ф., Инглизян П.Н. Исследование явлений переноса в системе твердых растворов Cu_2Se-Ag_2Se //Физика металлов и их соединений/Сб.трудов.- Свердловск: 1979.- С.18-24.

3. Конев В.Н., Березин В.М., Герасимов А.Ф. Методика расчета кинетических параметров полупроводников системы Cu_2Se-Ag_2Se .- В сб.: Физика металлов и их соединений. Свердловск, 1979., с.25-29.

4. Конев В.Н., Березин В.М. Исследование кинетических свойств твердых растворов Cu_2Se-Ag_2Se //Физика и электроника тв.тела/Сб.-трудов.-Ижевск: 1979.- В.3.- С.151-156.

5. Конев В.Н., Инглизян П.Н., Фоменков С.А., Березин В.М., Мерзин В.А. Уточнение кривой фазового равновесия в системе $Cu-Se$ вблизи состава $Cu_{2-\delta}Se$ //Изв. АН СССР. Неорганические материалы. 1980.- Т.16.- № 10.- С.1750-1752.

6. Авторс.свид. № 834779. Резистивный материал/В.М.Березин. Опубл. в БИ № 20 30.05.81.

7. Березин В.М. Исследование диффузии в дефектных твердых растворах Cu_2X-Ag_2X ($X = S, Se$)//III Всесоюзное совещ. по химии твердого тела/Тезисы докл.- Свердловск: 1981.- С.53.

8. Березин В.М., Конев В.Н. Суперионная проводимость в твердых растворах Cu_2X-Ag_2X ($X = S, Se$)//Научно-практич.конф. по физике и химии тв.тела/Тезисы докл.- Челябинск: 1981.- С.64.

9. Конев В.Н., Березин В.М., Петруховская Н.Б.//Модель суперионной проводимости в твердых растворах Cu_2Se-Ag_2Se и ее применение к твердофазным реакциям//VIII Всесоюзн.совещ. по кинетике

и механизмам химич.реакций в твердом теле/Тезисы докл.- Черноголовка: 1982.- С.316-317.

10. Березин В.М. Исследование термоэлектрических свойств селенида меди $Cu_{2-\delta}Se$, легированного серебром.- В сб.: Автоматизация энергосистем и энергоустановок промышленных предприятий. Челябинск, 1981, с. II5-II9.

11. Березин В.М., Карих П.И., Вяткин Г.П.. Кинетические и термодинамические параметры фазового перехода в суперионное состояние халькогенидов меди и серебра//V Всесоюз.конф. по строению и свойствам металлических и шлаковых расплавов/Тезисы научн.сообщ.- 4.2.- Свердловск: 1983.- С.426-428.

12. Конев В.Н., Березин В.М., Фоменков С.А. Физико-химические свойства халькогенидов меди легированных серебром. Всесоюзная конференция по физико-химическим основам легирования полупроводников/Тезисы докладов.-Москва:1982.

13. Березин В.М., Карих П.И. Вяткин Г.П. Исследование кинетических свойств электронных носителей в суперионных халькогенидах меди и серебра. VIII Всесоюзная конференция по физической химии и электрохимии ионных расплавов и твердых электролитов. Тезисы докладов, том III.- Ленинград: 1983.- Сс.-16-18.

14. Березин В.М., Карих П.И. Вяткин Г.П. Исследование влияния отклонения от стехиометрии на электрофизические свойства халькогенидов серебра. VI Всесоюзная конференция по химии, физике и техническому применению халькогенидов./ Тезисы докладов.-Тбилиси:1983.-С.47.

15. Березин В.М., Дзюбинская Э.В., Конев В.Н. Электрические свойства полупроводниковых твердых растворов $(Cu_{1-x}Ag_{x+\delta/2})_2Se$ // Реальная структура и свойства твердых тел/Сб.трудов.- Свердловск: 1983.- С.139-142.

16. Березин В.М., Вяткин Г.П., Конев В.Н., Карих П.И. Определение кинетических параметров электронов и дырок в полупроводниках с электронно-ионной проводимостью//Физ.техн. полупроводников.- 1984.- Т.18.- В.2.- С.312-315.

17. Чеботин В.Н., Конев В.Н., Березин В.М. Химическая диффузия в нестехиометрических твердых растворах $(Cu_{1-x}Ag_{x+\delta})_2X$ ($X = S, Se$)//Изв. АН СССР. Неорганические материалы.- 1984.- Т.20.- № 9.- С.1462-1466.

18. Березин В.М. Корреляция суперионной проводимости с пара

метром кристаллической решетки в соединениях со структурно-разупорядоченной подрешетки//II Всесоюз. симпозиум: "Твердые электролиты и их аналитическое применение"/Тезисы докл.-Свердловск: 1985.- С.120.

19. Березин В.М., Карих П.И. Кинетические свойства и термодинамика частично разупорядоченных полупроводников $\alpha\text{-Ag}_{2+\delta}\text{Se}$, $\alpha\text{-Ag}_{2+\delta}\text{S}$ //Химическая связь, электронная структура и физико-химические свойства полупроводников и полуметаллов: Тез. докл. Всесоюз. совещ.- Калинин:, 1985.- С.127.

20. Карих П.И., Березин В.М., Алтоцкая И.М. Высокотемпературные твердые ионообменные материалы $\text{Cu}_{3-4x}\text{Zr}_x\text{PO}_4$ с проводимостью по меди//Всесоюз. семинар по применению результатов физ.-химических исследований для разработки металлургической технологии/Тез. докл.- Челябинск: 1985.- С.31.

21. Березин В.М., Вяткин Г.П. Корреляция суперионной проводимости с параметром решетки в соединениях со структурно-разупорядоченной подрешеткой//Физ. тв. тела.- 1986.- Т.28.- В4.- С.1177-1178.

22. Карих П.И., Березин В.М., Вяткин Г.П. Термодинамика нестехиометрических полупроводников $\text{Ag}_{2+\delta}\text{X}$ ($\text{X} = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$), $\text{Cu}_{2-\delta}\text{Se}$. Третья Всесоюзная конференция: "Термодинамика и материаловедение полупроводников". Тезисы докладов. Том. II.-, Москва:, 1986г.-С50-51.

23. Березин В.М., Вяткин Г.П., Карих П.И. Физико-химические свойства халькогенидов меди и серебра. Третье Всесоюз. совещание по химии и технологии халькогенов и халькогенидов./ Тезисы докладов.- Караганда: 1986.-С. 165.

24. А.С. 1272769 СССР. Способ получения материала на основе сульфида серебра/Карих П.И., Березин В.М., Вяткин Г.П.//Бюл. изобр.- 1986.- № 43.

25. Карих П.И., Березин В.М. Применение высокотемпературного твердого электролита $\text{CuTi}_2(\text{PO}_4)_3$ для термодинамических исследований $\text{Cu}_{2-\delta}\text{Se}$ //IX Всесоюз. конфер. по физич. химии и электрохимии ионных расплавов и твердых электролитов/Тезисы докл. Т. III, 4.2. Свердловск: 1987.- С.194-195.

26. Березин В.М., Карих П.И. Влияние нестехиометричности сульфида серебра на его сублимацию//Автоматизация энергосистем и энергоустановок промышленных предприятий/Труды ЧПИ.- Челябинск: 1985.- С.109-111.

27. Карих П.И., Березин В.М. Термодинамические исследования суперионных фаз нестехиометрических халькогенидов меди и серебра//Физико-химические основы металлургических процессов/Сб.-научн.трудов. ЧПИ.- Челябинск: 1987.- С.87-90.

28. Карих П.И., Березин В.М., Вяткин Г.П. Термодинамическое определение параметров электронной подсистемы в нестехиометрических полупроводниках//VII Всесоюзн.совещ. по физико-химическому анализу/ Тезисы докл.- Фрунзе: 1988.- С.464-465.

29. Березин В.М., Демченко Ю.Б., Карих П.И. Термическая устойчивость сульфида серебра в постоянном магнитном поле//Кинетика и механизмы химических реакций в твердых телах/Тез.докл. 10-го Всесоюзн.совещ., Т. II.- Черноголовка:, 1989.- С. 130-131.

30. Березин В.М., Шенников В.В. Влияние давления на электрические свойства халькогенидов серебра//III Всесоюзное совещание по химии высоких давлений/Тез. докладов.- Москва: МГУ, 1990.- С.86-87.

31. Березин В.М. Особенности суперионного фазового перехода в $Ag_{2-6}Te$. VII Всесоюзная конференция "Строение и свойства металлических и шалковых расплавов" /Тезисы докладов. т. II, часть III.- Челябинск: 1990- С 349-352.

32. Карих П.И., Березин В.М., Демченко Ю.Б. Применение высокотемпературных твердых электролитов для оценки параметров электронной подсистемы в суперионных фазах полупроводников в твердом и жидком состоянии. VII Всесоюзная конференция "Строение и свойства металлических и шалковых расплавов" /Тезисы докладов. т. II, часть III.- Челябинск: 1990.-С. 343-345.

33. Березин В.М., Демченко Ю.Б., Карих П.И. Эффект изменения состава образцов суперионного монокристалла $Cu_{2-6}Se$ под действием постоянного магнитного поля. VII Всесоюзная конференция "Строение и свойства металлических и шалковых расплавов" /Тезисы докладов. т. II, часть III.- Челябинск: 1990.- С. 346-348.

34. Березин В.М., Шенников В.В. Барические зависимости магнитосопротивления в халькогенидах серебра//Проблемы синтеза и применения сверхтвердых материалов в нар.хоз-ве/Материалы респ.совещ.- Махачкала: 1990.- С.40.

35. Березин В.М. Испарение халькогена из суперионных фаз типа $\alpha-Ag_{2+6}S$ //Изв. АН СССР. Неорганические материалы.- 1991.- Т. 27.- № 2.- С.231-233.

36. Березин В.М., Вяткин Г.П. Модель поверхности суперионных халькогенидов меди и серебра//Получение, свойства и применение дисперсных материалов в современной науке и технике/Сборник тезисов докл.- Челябинск: 1991.- С.35-37.
37. Березин В.М., Демченко Ю.Б., Карих П.И. Влияние постоянного магнитного поля на скорость испарения халькогена из α -Ag₂S// Журн.физич.химии.- 1991.- Т.65.- № 2.- С.764-769.
38. Berezin V.M., Babushkin A.N. The study of the non-stoichiometric copper and silver chalcogenides under superhigh pressures//XIII AIRAPT. Internat. Conf. on High Pressure Science and Technol. Bangalore. India, 1991.- B-27.
39. Березин В.М. Механизм влияния магнитного поля на скорость испарения халькогена в суперионных полупроводниках A₂B^IV^{VI}//Электронная плотность, химическая связь, физико-химические свойства твердых тел (полупроводники, полукристаллы, сверхпроводники) Сб.кратких изложений. М.: 1990.- С.232.
40. Березин В.М., Писарев Н.М. Эффект Холла в суперионных твердых телах нестехиометрического состава//Изв.вузов. Физика.- 1991.- № 8.- С.61-64.
41. Березин В.М., Бабушкин А.Н., Михайлова Л.Р. Электропроводность теллурида серебра при сверхвысоких давлениях// Физ.тв.- тела.- 1991.- V.33.- № 11.- P.3400-3402.
42. Berezin V, Vyatkin G, Demchenko Y. Magnetovaroving Effect in Copper and Silver Chalcogenides// Intern.confer.on Sol. St.Devic. and Mater. Yokohama (Japan): 1991 - # 329.
43. Березин В.М., Пашнин М.И. Температурные зависимости модулей упругости халькогенидов меди и серебра//Физ.тверд.тела. 1992.- Т.34.- В.1.
44. Березин В.М., Вяткин Г.П., Карих П.И. Исследование Cu₂₋₆Se в твердом и жидком состоянии методом ЭДС//Изв. АН СССР. Неорганические материалы.- 1992.- Т.28.- № 5.- С.1139-1140.
45. Березин В.М., Вяткин Г.П. Модель реконструкции поверхности катионпроводящих суперионов типа Me₂₊₆X// X Всесоюзн. конференция по физической химии и электрохимии ионных расплавов и твердых электролитов/ Тезисы докладов. Т.III.- Екатеринбург: 1992.- С.88-89.

Подписано к печати 15.12.92. Формат 60x90 1/16. Печ. л. 2.

Уч.-изд. л. 2. Тираж 100 экз. Заказ 286/719.

УОП ЧГТУ. 454080, г. Челябинск, пр. им. В.И.Ленина, 76.